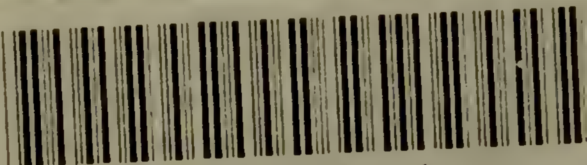
A. Wolfrum

Chemisches Praktikum

Analytische Übungen


22102074214

CHEMISCHES PRAKTIKUM

VON

DR. A. WOLFRUM

I. TEIL

ANALYTISCHE ÜBUNGEN

MIT 25 FIGUREN IM TEXT



LEIPZIG
VERLAG VON WILHELM ENGELMANN
1902

HERRN

PROF. DR. PHIL. E. BECKMANN

IN VEREHRUNG

GEWIDMET



Vorwort.

DAS chemische Praktikum soll ein Leitfaden für die praktischen Arbeiten der Studierenden im Laboratorium sein. Der Zweck desselben ist, einen einheitlichen Arbeitsplan auf technischer Grundlage zu schaffen. Hierbei war der Gesichtspunkt massgebend, dem Praktikanten eine abgeschlossene analytische und präparative Ausbildung derart zu geben, dass er beim Eintritt in die Fabrikpraxis in dieser Hinsicht nicht ein plötzlich, völlig verändertes Arbeitsfeld findet, sondern das in grossen Zügen Bekannte weiter ausbilden kann. Dem Praktikanten wird damit auch ein Massstab gegeben, die Forderungen, welche später an ihn persönlich gestellt werden, zu beurteilen, gleichzeitig wird er aber eine gewisse Zuversicht und ein Urteil über die später zu wählende Berufsthätigkeit erhalten. Nach einer Vorbildung auf technischer Grundlage wird auch die spätere Bethätigung des Praktikanten auf einem wissenschaftlichen Spezialgebiet keine Einschränkung der allgemeinen Verwendbarkeit seiner Kenntnisse für die Praxis bedingen.

Das Lehrmaterial wurde unter spezieller Berücksichtigung didaktischer Grundsätze angeordnet, welche ich in einer besonderen Abhandlung, „das Studium der Chemie und der chemische Unterricht", ausführlich besprechen werde. Ich erwähne daher an dieser Stelle nur, dass ich jeder praktischen Arbeit auch einen praktischen Zweck

geben wollte, um so von Anfang an ein wissenschaftliches und technisches Urteil gemeinsam heranzubilden, wodurch auch die Anregung zu einem eingehenderen Studium der technischen Chemie gegeben wird. Es sollte fernerhin der Gesamtheit der Praktikanten das Gefühl des einheitlichen Zusammenarbeitens gegeben werden, damit Jeder der Beteiligten den Eindruck einer täglich geförderten gemeinsamen Arbeit erhalte. Es sind daher die Übungsbeispiele so angeordnet, dass sie unter eine Gruppe von je 4 Praktikanten verteilt werden können; auf diese Weise wird Jedem derselben ausser seinen eigenen Arbeiten noch reiches Material für Beobachtung und Ausbildung geboten, da die fertig gestellten Arbeiten in jeder Gruppe täglich zur Besprechung gelangen.

Von rein pädagogischem Gesichtspunkte wurde das Material, wo es nötig war, in allgemeinerer Form dargestellt, um ein nutzloses Durcheilen der vorgesehenen Übungen zu verhindern. Dies gilt im Besonderen von den präparativen Übungen (II. Teil), bei welchen bezüglich der Ausführung die Forderungen, wie sie in der Praxis üblich sind, gestellt wurden.

Möge die Didaktik dieses Arbeitsplanes in weiten Kreisen Anhänger und Freunde finden. Der Studierende kann versichert sein, dass die Erfahrungen einer zehnjährigen Thätigkeit in Betrieben der chemischen Industrie mir jetzt das Material für das chemische Praktikum an erster Stelle nach ihrem pädagogischen und praktischen Wert sichten halfen.

Es erübrigt mir noch, den Herren Dr. W. Lenz und cand. chem. F. Hahn meinen verbindlichsten Dank für das Lesen der Korrekturbogen abzustatten.

Dr. A. Wolfrum.

Leipzig, im Mai 1902.
Laboratorium für angewandte Chemie.



INHALT.

I. Teil. Qualitative Analyse.

II. Teil. Quantitative Analyse.

III. Teil. Technische Analyse.



Berichtigungen.

Seite 17, Z. 7 lies: Indikatoren sind schwach basische oder saure Farbstoffe, welche zum grössten Teil . . . .

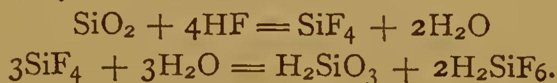
Seite 17 statt Z. 12—16 lies: Für den Nachweis der Säuren werden meist Lösungen von Lakmus oder Congorot, bezw. mit diesen Lösungen getränkte Papiere, die Reagenzpapiere verwendet. Es wird durch Säuren

das blaue Lakmuspapier gerötet,
das Congorotpapier gebläut.

Seite 18, Z. 7. Der Nachsatz: nur müssen in diesem Falle . . ., kommt in Wegfall; ebenso

Seite 273, Z. 7 das Wort: Eisenchlorid.

Seite 465, Z. 17.



$$SiO_2 + 4HF = SiF_4 + 2H_2O$$

$$3SiF_4 + 3H_2O = H_2SiO_3 + 2H_2SiF_6.$$



Einleitung.

DIE qualitative Analyse beschäftigt sich damit, Stoffe an sich oder die chemischen Bestandteile einer Substanz zu erkennen und zu trennen. Je nach den Diensten, welche sie für das chemische Arbeiten leistet, kann man im wesentlichen 5 Arten von Analysen unterscheiden:

1) *Die Analysen der Rohmaterialien und Mineralien.* Diese bezwecken die voraussichtlich zu erwartenden Bestandteile der Substanz mit Sicherheit festzustellen, so dass bei einer späteren quantitativen Bestimmung die Mengen der gefundenen Teile die richtige Summe ergeben müssen; andererseits kann es bei bekannten, oder häufig verwendeten Materialien nur darauf ankommen, auf einen Gehalt an störenden Beimengungen zu prüfen; überschreiten deren Anteile das übliche Mass, so wird eine Ermittelung ihrer Quantität nötig. In beiden Fällen muss daher für die qualitative Analyse von einer bestimmten Substanzmenge ausgegangen werden.

2) *Die Analysen der Reaktionsprodukte, Betriebsanalysen* sind vorwiegend quantitativer Art, da sie die Umsetzung der Massen kontrollieren, wenn äusserliche Anzeichen (Farbe, Konsistenz etc.) nicht genügenden Anhalt zur Beurteilung geben. Die qualitativen Prüfungen verfolgen den Verlauf der Reaktion und stellen deren Ende fest. In gleicher

Weise werden störende Nebenreaktionen und Zersetzungsprodukte aufgesucht und nachgewiesen.

3) *Die Analysen der Reinprodukte oder Erzeugnisse* sind vorwiegend Spezialanalysen, da die analytischen Prüfungen nur auf noch beigemengte Roh- und Nebenprodukte, somit auf den grösseren oder geringeren Grad der Trennung oder Reinheit Rücksicht zu nehmen haben. Man sucht daher die Verunreinigungen durch Lösungsmittel abzutrennen, oder durch geeignete Reaktionen (ohne weitere Trennung) sichtbar zu machen. Die eigentliche Bewertung der Erzeugnisse erfolgt auf Grund quantitativer Bestimmungen.

4) *Die Analysen der chemisch einheitlichen Substanzen, Konstitutionsanalysen.*

Diese Art von Analysen wird die für das allgemeine Erkennen (Siedepunkt, Schmelzpunkt, Krystallform, äusseres Aussehen etc.) charakteristischen Eigenschaften verbinden müssen mit den Ergebnissen der Prüfung der elementaren Zusammensetzung und der Reaktionen, welche auf eine gewisse Atomgruppierung in der Substanz schliessen lassen. Die wichtigste Stütze der gewonnenen Resultate wird durch den Aufbau des erschlossenen Komplexes aus einfachen Verbindungen, die Synthese, gebildet.

5) *Hilfsanalysen.* (*Toxikologische Analysen*, *Technische Hilfsanalysen, Analysen der Nahrungsmittel etc.*)

Bei diesen Aufgaben steht die analytische Chemie im Dienste des täglichen Lebens, der Bedürfnisse und Forderungen der nicht chemischen Betriebe, der Gewerbe und des Handels. Es gilt hier, unerwünschte Beimengungen in Waren (Verfälschungen) zu bestimmen oder quantitativ einen gewünschten oder garantierten Reingehalt nachzuweisen. Schädigende Anteile müssen oft in der ursprünglichen oder möglichst unveränderten Form abgetrennt und zur Kenntnisnahme gebracht werden.

Alle diese analytischen Operationen, welche auf den Gebieten der chemischen Forschung und Industrie allein

ein systematisches Vorgehen ermöglichen, lassen sich bezüglich ihres Zweckes in letzter Instanz einteilen in:

1) *ein Erkennen bekannter*, einheitlicher Verbindungen durch Feststellung der allgemeinen Eigenschaften (Aggregatszustand, Krystallform, Farbe, Geruch, Löslichkeit etc.) der Substanz und nachfolgendes Erschliessen der Zusammensetzung aus den gemachten Beobachtungen. Eine Bestätigung des Resultates werden alsdann die Reaktionen geben, welche dem betreffenden, chemischen Individuum allein oder gemeinsam mit einer Reihe von anderen Substanzen zukommen.

2) *ein Erforschen unbekannter* Verbindungen oder Gemische. Hierbei werden zuerst die elementaren Bestandteile oder einzelnen Gemengteile getrennt, sei es durch chemische Umsetzungen oder durch mechanische Eingriffe (Filtrieren, Dekantieren, Lösen, Destillieren, Extrahieren, Glühen etc.), und hierauf das charakteristische Verhalten der einheitlichen Substanzen aufgesucht und erkannt.

Jede dieser beiden Thätigkeiten wird sich auf die Beobachtungen von charakteristischen Erscheinungen, „Eigenschaften", welche die Einreihung und Einordnung des Beobachtungsmateriales in ein System ermöglichen, stützen. Diese Eigenschaften sind entweder der Ausdruck eines direkt wahrnehmbaren Zustandes oder eines sich vollziehenden Vorganges, Geschehens. Die analytischen Schlüsse sind daher das Ergebnis der Beobachtungen der Zustands- oder allgemeinen Eigenschaften und der Vorgangseigenschaften oder Reaktionen.

Die Reaktionen sind die weitaus wichtigeren analytischen Operationen. Sie dienen entweder dazu, eine Reihe von Bestandteilen auf Grund einer gemeinsamen Eigenschaft, *Gruppenreaktion*, vereint auszuscheiden oder die Anwesenheit einer Substanz durch eine für sie charakteristische, *spezifische Reaktion* festzustellen. Je nach der Veränderung, welche durch den Eingriff hervorgerufen

wird, unterscheidet man: Fällungs-, Lösungs- und Farbenreaktionen.

Eine Anwendung des Erwähnten bildet z. B. bei der **Analyse anorganischer Verbindungen** die Einreihung der wichtigeren Elemente in ein allgemein gültiges System, Schema, vermittelst Gruppenreagentien (HCl, H_2S, NH_3, $(NH_4)_2S$, $(NH_4)_2CO_3$). Die gegenseitige Einwirkung erfolgt hier, wie auch sonst, ganz allgemein, in wässeriger Lösung, wobei auf den Einfluss der mehr oder minder starken elektrolytischen Dissociation der chemischen Verbindungen Rücksicht zu nehmen ist, wenn der Reaktionsverlauf Erklärung finden soll.

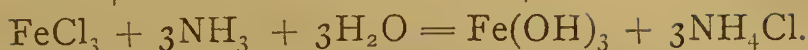
Der Praktikant fälle Lösungen von Silbernitrat mit Salzsäure, Kupfersulfat mit Schwefelwasserstoff, Eisenchlorid mit Ammoniak, Nickelsulfat mit Schwefelammonium, Baryumchlorid mit Ammoniumcarbonat. — Er neutralisiere ferner zur Vorübung eine Lösung von Soda oder Natronlauge mit verdünnter Salpetersäure und beobachte die Änderungen beim Eintragen einer Lösung von Rhodankalium in eine solche von Eisenchlorid und von Ferricyankalium in eine Ferrosulfatlösung.

Den lernenden Praktikanten müssen diese Übungsreaktionen gemeinschaftlich in der saubersten Ausführung gezeigt werden.

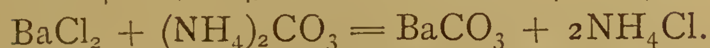
Aus diesen Arbeiten lässt sich Folgendes entnehmen: Jede Reaktion verläuft nach bestimmten (stöchiometrischen) Mengenverhältnissen derart, dass die Summe der angewandten gleich der Summe der entstandenen Substanzen ist, d. h. das Verhältnis von Substanz- und Reagensmenge ändert sich nicht, wenn man z. B. eine bestimmte Reaktionseigenschaft herausgreift, gleichviel von welcher Menge der ursprünglichen Substanz man ausgeht. (Erläuterung an titrierten Lösungen.) Es lässt sich daher bei analytischen Reaktionen jeder Mengenumsatz durch eine Gleichung ausdrücken:


$AgNO_3 + HCl = AgCl + HNO_3$.


$CuSO_4 + H_2S = CuS + H_2SO_4$.


$FeCl_3 + 3NH_3 + 3H_2O = Fe(OH)_3 + 3NH_4Cl$.


$NiSO_4 + (NH_4)_2S = NiS + (NH_4)_2SO_4$.

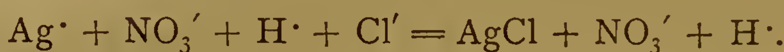

$BaCl_2 + (NH_4)_2CO_3 = BaCO_3 + 2NH_4Cl$.

Die entstandenen Produkte lassen sich z. B. in dem 2. und 3. Beispiele leicht in Substanz erhalten, wenn man die erhaltenen Niederschläge abfiltriert und die Filtrate ein- bezw. abdampft. (Betreffs Prüfung der Rückstände siehe die entsprechenden Angaben im speziellen Teile.)

Das Formelbild wird aber verändert, wenn man nur den thatsächlichen Vorgang in der Lösung betrachtet. Salze, Säuren und Basen werden bei dem Übergang aus dem festen (neutralen) Zustande in eine wässerige Lösung zum grössten Teil in elektrisch geladene Teile, *Ionen*, gespalten. Bei diesem Vorgange, welcher einem Verflüssigen gleicht, müssen gleiche Mengen der entgegengesetzten elektrischen Ladungen entstehen. Die Ionen mit positiver Ladung werden als Kationen (Zeichen $^{\cdot}$) bezeichnet, die übrigen als Anionen (Zeichen $'$). Die Ionen selbst sind wesentlich verschieden durch ihren Energieinhalt von den (neutralen) Elementen an sich. Ihre Existenz ist an die Lösung gebunden; jedes Fällen, Extrahieren, Verflüchtigen eines Stoffes ist gleichbedeutend mit dem Übergang in den neutralen Zustand. Die Ionen der Leichtmetalle sind farblos, diejenigen der Schwermetalle zeigen meist bestimmte Färbungen. Von Anionen sind nur wenige gefärbt. Einige Ionen, sowohl Kationen (Fe, Cr, Sn, Cu, Hg), wie Anionen (MnO_4, $Fe(CN)_6$ etc.) besitzen die Eigenschaft, in zwei isomeren Formen auftreten zu können, welche sich nur durch den Grad der elektrischen Ladung unterscheiden. Jede Umwandlung der einen Form in die andere ist daher mit einer Zu- oder Abfuhr von elektrischer Ladung verbunden. Der Grad der elektrolytischen Dissociation beträgt bei Salzen ca. 50°/o; Säuren und Basen lassen sich

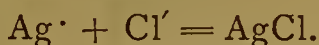
je nach der gewählten Verdünnung in jedem Grade dissociieren.

Die chemischen Reaktionen lassen sich unter Berücksichtigung dieser Verhältnisse durch wesentlich einfachere Reaktionsbilder anschaulich machen. Der Ausdruck der Ionenreaktionen giebt nur den Wandel in den elektrischen Ladungen innerhalb eines Systemes an; alles hierbei Unveränderte scheidet, ähnlich gleichen Grössen, zu beiden Seiten der Gleichung aus. Es ergeben sich für die früher aufgeführten Beispiele folgende thatsächliche Reaktionsbilder:



$$Ag^{\cdot} + NO_3^{\prime} + H^{\cdot} + Cl^{\prime} = AgCl + NO_3^{\prime} + H^{\cdot}.$$

oder dafür kürzer:



$$Ag^{\cdot} + Cl^{\prime} = AgCl.$$



$$Cu^{\cdot\cdot} + S^{\prime\prime} = CuS.$$



$$Fe^{\cdot\cdot\cdot} + 3OH^{\prime} = Fe(OH)_3. \quad [OH^{\prime} \text{ aus } NH_4^{\cdot} + OH^{\prime}].$$



$$Ni^{\cdot\cdot} + S^{\prime\prime} = NiS.$$



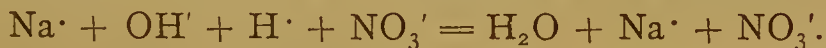
$$Ba^{\cdot\cdot} + CO_3^{\prime\prime} = BaCO_3.$$

Die analytischen Operationen verlaufen bei anorganischen Verbindungen meist sehr schnell. Die Versuchsbedingungen, vor allem die *Mengen-* und *Konzentrationsverhältnisse*, die Art des Eintragens der Reagentien, die Auswahl passender Gefässe sind wohl zu beachten, besonders da sie nach den vorhandenen Angaben nur eine Prüfung und Beurteilung auf Zweckmässigkeit verlangen. Der Beginn der Reaktionen wird leicht durch Veränderungen (Abscheidung eines Niederschlages, Gasentwicklung, Färbung etc.) sichtbar, und ihr weiterer Verlauf kann alsdann ohne Eingriff oder durch Erwärmen, Rühren des Gemisches, Anwendung von Reagensüberschuss beschleunigt oder durch Abkühlen, langsamen Zusatz des Reagens verzögert, zum Abschluss gebracht werden. Das Ende der Reaktion ist erreicht, wenn ein erneuter Zusatz des Reagens (gleichsam analysierend) Anteile der ursprünglichen Substanz in unveränderter Form nicht mehr nachweisen kann. Bei Farben-

reaktionen erreiche man das Maximum der Färbung. Die Wahl der analytischen Reaktionen ist vorwiegend so getroffen, dass eine Trennung der entstandenen Körper infolge der eingetretenen Änderung des Aggregatszustandes (Fällen eines Niederschlages; Entwickeln eines Gases aus einer Lösung; Lösen, Verdampfen eines festen Körpers) ausgeführt wird. Am häufigsten wird durch Filtration (Fällungsreaktionen) zu trennen sein, nachdem der Niederschlag hierfür entweder durch Rühren zum Zusammenballen gebracht worden ist, durch Trocknen pulverförmig, durch Aufkochen der Reaktionsflüssigkeit grobkörniger, oder durch längeres Stehenlassen der Flüssigkeit grösser-krystallinisch geworden ist und somit für die Filtration noch besonders vorbereitet wurde, wenn dies nötig war. Die Trennung wird hierbei vollständig sein, wenn ein charakteristischer Bestandteil der Lösung in einer Probe der letzten Waschwässer des Niederschlages nicht mehr nachzuweisen ist.

Ist eine Reaktion in entsprechender Weise ausgeführt worden, so erübrigt es noch, die erhaltenen Resultate nachzuprüfen, d. h. durch selbstgestellte Annahmen und Forderungen mittels Zustands- oder Vorgangseigenschaften die Identität der Produkte zu beweisen.

Die zuerst genannten Beispiele waren Fällungsreaktionen, die Neutralisation von Natronlauge mit verdünnter Salpetersäure bedeutet eine Umsetzung in Lösung:



$$Na^{\cdot} + OH' + H^{\cdot} + NO_3' = H_2O + Na^{\cdot} + NO_3'.$$

Es entsteht hierbei als undissociiertes Produkt das Wasser; jedes Zuwenig oder Zuviel an Säure wird durch eine Farbenreaktion, des Indikators (Lackmus, Congo, Dimethylorange, Curcuma etc.) angezeigt. Das Ende der Reaktion, die Neutralisation, wird also hierbei durch einen Farbenumschlag des Indikators erkannt.

Eine Farbenreaktion ist z. B. die Bildung von (nicht dissociiertem) Eisenrhodanid beim Mischen von Eisen- und Rhodanlösung:



$$Fe^{\cdot\cdot\cdot} + 3SCN' = Fe(SCN)_3.$$

Die Fällung von Turnbull's Blau aus Ferrosulfatlösung durch Ferricyankalium bildet, mit vorstehender Reaktion verglichen, ein Beispiel von Vorgangseigenschaften eines Metalles in verschiedenem Ionenzustand:



$$3Fe^{\cdot\cdot} + 2Fe(CN)_6''' = Fe_3(Fe(CN)_6)_2.$$

Der Praktikant schaffe sich hierauf noch ein Urteil über die Empfindlichkeit (E) von chemischen Reaktionen, über das Ende der wahrnehmbaren Umsetzung. Man stelle eine Ferrisalzlösung her, welche 1 T. Eisen auf 10 000 T. Wasser enthält. (Durch Oxydation von 0,7 gr Ferroammonsulfat mit Königswasser und nachheriges Auffüllen mit Wasser auf einen Liter erhält man eine derartige Lösung.) Hierauf lege man 4 kleine Uhrgläser auf weisses Papier, gebe auf jedes ein Körnchen gelbes Blutlaugensalz und 1 ccm der Probelösung, welche durch weiteres Verdünnen der ursprünglichen Lösung bereitet wurde.

Es giebt:

1 ccm Lösung von 1 T. Eisen auf 100 000 T. Wasser eine sehr starke Bläuung,
1 ccm Lösung von 1 T. Eisen auf 400 000 T. Wasser eine sichtbare Bläuung,
1 ccm Lösung von 1 T. Eisen auf 500 000 T. Wasser eine eben sichtbare Bläuung,
1 ccm Lösung von 1 T. Eisen auf 600 000 T. Wasser keine Bläuung

von Berliner Blau.

Nach dieser Anleitung zum Arbeiten sind die folgenden *Reaktionsübungen* unter Berücksichtigung der einzelnen Gesichtspunkte selbständig auszuführen. Die in Betracht kommenden Zustandseigenschaften entnehme der Praktikant der eigenen Anschauung und lerne sie treffend zu bezeichnen. Er sei überhaupt stets bestrebt, seinen Arbeiten an der Hand eines ausführlichen Lehrbuches der anorganischen Chemie allgemeinere Fassung zu geben, um sich mit den

Erscheinungen im engeren Kreise alsdann um so vertrauter zu machen. Die Anwendung der Reaktionsübungen für die methodische, einheitliche Trennung von Metall- und Anionengemischen in Lösungen werde gemeinschaftlich an einer alle wichtigeren Kationen und Anionen berücksichtigenden Universal-Analyse erprobt. Dem Praktikanten ist damit genügende Anleitung gegeben worden, um später selbständig arbeiten zu können. Es erübrigt nur noch, spektralanalytisches Arbeiten einzuüben, zu welchem Zwecke nachstehende Anleitung dient.

Anleitung zur Spektralanalyse.

Die Eigenschaft glühender Gase und Dämpfe, nur Lichtstrahlen von bestimmter Brechbarkeit auszusenden, kann dazu verwendet werden, die Einzelbestandteile einer Mineralsubstanz festzustellen. Die glühenden Dämpfe werden erzeugt durch direktes Einführen der Substanz auf einem Platindraht in eine nicht leuchtende Flamme (Bunsenflamme) oder durch Mischen des Leuchtgases mit feinen Salznebeln der zu analysierenden Substanz, welche entstehen beim Verteilen der Substanzlösung mittels der üblichen Zerstäuber (zum Ansaugen der Lösung eingerichtet) oder mittels Pressluft (0,3—1 Atm.), welche aus porösen Thonkerzen entweicht. Die Hitze der Bunsenflamme genügt, um die Verbindungen der Alkali- und Erdalkalimetalle zu verflüchtigen, während die Salze der übrigen Metalle nur durch den elektrischen Funken zum Glühen gebracht, verdampft werden können. Bei dem Überschlagen des elektrischen Funkens wird infolge Zerstäubung der Lösung eine Salzbahn und damit die Spektralerscheinung gebildet. Diese Zerstäubung wird im „Fulgurator“ vorgenommen; dieser besteht aus einem kleinen Glasbehälter mit eingeschmolzenem Platindraht, über welchen eine Kapillare geschoben ist, und welchem in 2—4 mm Entfernung der — Pol (Platindraht) gegenübersteht, während ein Induktionsapparat (bei

nicht zu schnellem Gang des Hammers) die nötigen elektrischen Entladungen liefert. — Sind die zu untersuchenden Substanzen nicht wasserlöslich, so werden sie in irgend einer Form in Lösung gebracht, z. B. man befeuchte oder löse die Substanz mit Salzsäure (Chloride sind meist sehr leicht flüchtig), oder schmelze an einer Platinöse Soda und darin die Substanz; nach dem Anfeuchten mit Salzsäure leuchten alsdann die Chloride auf. Sulfate und Phosphate werden in Filtrierpapier gewickelt, letzteres verkohlt und die erhaltenen Phosphide und Sulfide mit Salzsäure betupft.

Die Strahlen der glühenden Dämpfe werden durch ein Prisma nach dem Grade ihrer Brechbarkeit zerlegt; das hierbei entstandene Bild bezeichnet man als Spektrum. Diese Erscheinungen beobachtet man im Taschenspektroskop oder zahlenmässig im Spektrometer.

Das Taschenspektroskop besteht aus einem Rohr mit Spalt, während eine innere, ausziehbare Röhre eine Linse und ein System von 4 Crown- und 3 Flintglasprismen enthält; hierzu kommt noch ein seitliches Knierohr, welches das Bild einer erleuchteten Skala mittels eines Reflexionsprismas auf die eine Fläche des letzten Prismas wirft, wodurch die Skala für das Auge direkt wahrnehmbar wird.

Das Spektrometer schneidet mittels eines Kollimators, einer Röhre, welche einerseits einen verstellbaren Spalt, andererseits eine Linse trägt, einen bestimmten Teil der zu beobachtenden Spektralerscheinung heraus. Die hierdurch parallel gerichteten Strahlen werden durch ein Flintglasprisma in Bündel von einheitlichem Brechungsvermögen zerlegt, welche je nach der Öffnungsweite des Spaltes als leuchtende, farbige Linien oder als Banden erscheinen. Diese nebeneinander gereihten Spektren werden durch ein astronomisches Fernrohr beobachtet und in ihrer Lage zu einander durch eine projizierte Skala oder besser durch eine als Messvorrichtung dienende Mikrometerschraube unter

Zuhilfenahme eines Fadenkreuzes bestimmt. Die Lage, Farbe und Stärke (hiernach als α, β, γ bezeichnet) der Spektrallinien zusammengefasst, ermöglichen es, die Anwesenheit von Metallen für sich oder in Gemischen auf Grund der charakteristischen, stets wiederkehrenden Werte festzustellen.

Die Spektrometer sind so eingerichtet, dass die gelbe Natriumlinie mit dem Skalenteil 50 oder 10 zusammenfällt; jede andere Lage einer Linie wird mittels einer sogenannten Wellenlängenkurve gefunden, beziehungsweise aus ihr entnommen. Diese Kurve wird für jeden Apparat konstruiert (auf Millimeterpapier) auf Grund der Lage der Fraunhofer'schen Linien oder charakteristischer Metalllinien von bekannter Wellenlänge. Man trägt als Abscissen die Skalenteile und als Ordinaten die bekannten Wellenlängen auf; werden nun Senkrechte in diesen Punkten errichtet, so ist der erhaltene Schnittpunkt als der Kurve zugehörig zu betrachten. Sind eine genügende Anzahl von Kurvenpunkten ermittelt worden, so lassen sich die übrigen Werte interpolieren, d. h. direkt aus der Kurve entnehmen, welche durch Verbindung der Normierungspunkte entstanden ist. — Zur Normierung dient das Funkenspektrum einer Legierung von gleichen Teilen Zink, Cadmium und Blei. Die Einzelwerte sind einer bereitgehaltenen Tabelle zu entnehmen.

Pädagogische Anleitung.

Die pädagogische Anleitung soll den Studierenden vor Beginn der Arbeiten über den Zweck seiner künftigen Bestrebungen aufklären und dahin wirken, dass er selbst sogleich einen kritischen Massstab an seine Arbeitsweise legen könne und sich veranlasst fühle, sich aus eigener Überzeugung ein gewisses Arbeitsprinzip anzuerziehen. Es ist dazu nötig, dass der Praktikant im voraus wisse, *wie* er lernen, beobachten soll; er wird alsdann die durch Anschauung und Urteil erworbenen, geordneten Kenntnisse

gegenüber dem einfachen Gedächtnismaterial zu schätzen wissen.

Die Auswahl der Laboratoriumsarbeiten wird so zu treffen sein, dass sie auf technischer Grundlage das umfassende Band der wissenschaftlichen Beziehungen scharf kennzeichnet und die führende Stellung der reinen Forschungs-Methoden darlegt. Die Vorbereitung der Studierenden für die Technik wird stets der natürliche Zweck der Ausbildung bleiben. Der Laboratoriumsunterricht wird daher zuerst die analytischen Methoden an sich, dann aber deren allgemeine Anwendbarkeit bei den in der Technik verwendeten Reaktionen zur Besprechung bringen. Die chemische Technik bietet ein überreiches Lehrmaterial, um bei Studierenden richtiges Beobachten und Entscheiden heranzubilden. Es giebt nur eine Art des exakten Arbeitens; das Zusammenfassen der Ergebnisse nach theoretischen und technischen Gesichtspunkten ist eine Zwecksfrage; jedenfalls fordern unsere Industrie und vor allem unsere nationalen Interessen von dem Unterricht für die Gesamtheit mehr als Einseitigkeit, in welcher Richtung es auch sei.

Die engere Auswahl im Arbeitsplane ist so gedacht, dass nach einer sicheren Vorbildung und direkter Unterweisung im Schema der Anwendungen, da dieses als etwas Gegebenes doch nur einen geringeren pädagogischen Wert besitzt, sogleich die richtigen Forderungen an selbständiges Arbeiten gestellt werden. Der Praktikant muss bei den Vorübungen von Fall zu Fall das zu bearbeitende Pensum inhaltlich völlig beherrschen, bevor er an die praktische Arbeit geht. Es ist dies notwendig, damit er *frei* arbeiten und beobachten kann; sonst würde er ja nur in beständiger Abhängigkeit vom Buche eine Reihe verschieden gefärbter Niederschläge mechanisch herstellen, ohne sich den kausalen Zusammenhang seiner Arbeiten zu vergegenwärtigen.

Bei Ausführung der Reaktionen und Übungs-Analysen

ist stets auf ein *geeignetes* sauberes Arbeiten zu sehen, — wie es bei der Gewichts-Analyse üblich ist — denn der Praktikant vergegenwärtige sich stets, dass nur da mit Sicherheit getrennt und identifiziert werden kann, wo das Auge den Eindruck sachgemässer Ordnung erhält. Jede Arbeit sei auch im Äusseren einheitlich angeordnet; Gefässe (Trichter, Filter etc.) ebenso wie Lösungsmittel und Reagensmengen seien im richtigen Verhältnis gewählt. Man begegne der fehlerhaften Verschwendung an Reagensmengen durch Hinweis und tabellarische Übersichten der Konzentrationen der Lösungen. Für die Übungsanalysen nehme der Praktikant nur 1—2 gr oder bei Spezialfällen 20—50 gr in Arbeit und wiege sich seine Dosis auf einer Handwage ab; überhaupt meide man auch Pipette und Messkolben nicht als etwas Höheres. Der Anfänger erhalte zuerst nur 3—4 gr Analysensubstanz, damit für ihn der Zwang des sauberen Aufarbeitens besteht. Die Niederschläge bei den einzelnen Reaktionen sind stets, wenn dies angängig ist, unter Benutzung einer Saugpumpe abzufiltrieren, denn auch in dieser Hinsicht muss Erfahrung gesammelt werden. Zur Kontrolle und um dem Praktikanten ein Urteil über die prozentuale Zusammensetzung einer Substanz geben zu lassen, sind sämtliche Niederschläge auf den Filtern oder auf einer Porzellanplatte mit Vertiefungen aufzubewahren und beim Abschluss vorzuzeigen. Auf diese Weise können auch bekannte Materialien ohne Einschränkung des Übungszweckes gegeben und durch prozentuale Kontrollzusätze variiert werden.

Der vor allem erspriessliche Selbstunterricht des Praktikanten erfordert es, dass ihm die Pädagogik des Unterrichtes und nicht die Handgriffe des Arbeitens allgemein zusammengestellt werden. Er lerne an erster Stelle ruhig beobachten, d. h. die Erscheinungen vorurteilslos, unbekümmert um Gelesenes oder Gewolltes, aufnehmen. Die Deutung des Gesehenen, die theoretische Analyse gleichsam,

muss durch das Formelbild der analytischen Beobachtung und durch die Umsatzverhältnisse der Agentien gewonnen werden. Es muss sich daher der Praktikant eine gewisse Leichtigkeit im Aufstellen und Schreiben verschiedener Formelausdrücke und im Beschreiben der Reaktionen aneignen.

Der Unterricht lehre die allgemeinen Gesichtspunkte und Gesetzmässigkeiten, ferner die Hilfe der indirekten Analyse (auf Schlussfolgerungen beruhend) erkennen und verwerten. Er bilde ein Verständnis für freies, analytisches Denken und somit für selbständiges Arbeiten heran und passe sich den individuellen Verhältnissen derart an, dass nur das zur Selbsthilfe des Praktikanten Nötige geboten wird.

Die Übungsanalysen sichern nur dann den gewünschten, praktischen Wert, wenn sie nicht in ein reines Schema ausarten und Mischungen bieten, welche man für quantitative Bestimmungen wahrlich nicht geben würde. Sie seien nicht komplizierter, als sie in der Praxis und im Untersuchungslaboratorium vorkommen, da sonst auch das Bild der richtigen analytischen Schlüsse verändert würde. Der Praktikant soll sich gerade bei bekannten Stoffen die richtige Art der Ausführung einer Analyse aneignen, damit sein Können bei späterem Erproben nicht an den einfachsten Aufgaben scheitere. — Die Analysen selbst dürfen nur einmal angefertigt und gemeldet werden; jeder Fehler wird dann sofort verbessert, bedingt aber auch eine neue Zusatzanalyse. Es muss dem Praktikanten absolutes Vertrauen zu seinen Resultaten anerzogen werden. Eine nach Schema angefertigte Flickarbeit ist wertlos; der Praktikant muss aus eigenem Interesse seine Resultate nachprüfen. Für die Ausführung der Arbeiten ist auch die Zeit entscheidend, welche zu diesem Zwecke aufgewendet wird; man bezeichne die Aufgaben direkt als Analysen für 4, 6 Stunden oder Tages-Analysen. Der Praktikant wird so seine Zeit richtig einteilen und seinen Platz in Ordnung halten und verwalten

lernen. — Die Aufzeichnung der Arbeiten und Ergebnisse erfolge in einem nach fortlaufenden Nummern bezeichneten Buche. Die Notizen seien kurz gefasst, übersichtlich geschrieben; der Studierende muss sich daran gewöhnen, nur während der Arbeitszeit seine Eintragungen zu machen, welche sofort, ohne Verwendung eines Schmuckbuches, bei reinlicher Ausführung den eigentlichen Sinn und Zweck treffen. — Zur Belebung und Unterstützung des Unterrichtes dienen eine sachgemässe, nicht überladene Sammlung technischer Erzeugnisse und Rohmaterialien, sowie eine Handbibliothek der Fabrikslitteratur und der für jede einzelne Industrie massgebenden Handbücher.

Die Anforderungen, welche an die Handfertigkeit und an das Konstruktionstalent des angehenden Analytikers gestellt werden, sind untergeordneter Art. Er lerne zuerst den Reaktionsverlauf gut studieren, damit er später mechanisch nachhelfen oder ihn durch Anpassen in der Ausführung leiten kann. Der Praktikant wird sich daher erst über die theoretischen Grundlagen unterrichten müssen; alle möglichen Apparatkonstruktionen und Handgriffe würden für ihn vorher nur Kenntnisse ohne Handhabe zum Urteilen sein. — Was die mechanische Handfertigkeit des Praktikanten betrifft, so wird ein kurzer Kursus im Glasblasen und in der Metallbearbeitung auch für das spätere Arbeiten genügen. Es werde nur eine gewisse Übung im leichten Arbeiten angestrebt. Das Ausstellen systematischer Apparate, das Auslegen von Konstruktionsblättern bietet genug des Anschauungsmateriales und ergänzt die Anleitung. Der Praktikant hüte sich aber, mit allzu einfachen Mitteln seine Zwecke erreichen zu wollen; er spare daher nicht am Inventar und Handwerkszeug und behalte sich die Vorrichtungen für häufiger wiederkehrende Arbeiten stets als ein Ganzes bereit. —

Der Praktikant entnehme aus dieser Anleitung als Letztes den Rat, nie bei der Arbeit zu hasten; denn einer

solchen Ersparnis an Zeit entspricht doch meist ein Verlust an Güte der Ausführung oder ein Mangel für das Verständnis des scheinbar gut Erreichten. Es kann aber durch eine richtige Zeit- und Arbeitseinteilung ein wesentlicher Vorteil für die Arbeiten gesichert werden.





I. Teil.

Qualitative Analyse.

Anorganische Verbindungen.

Wasserstoff- und Hydroxylion.

Wasserstoff.

ASSERSTOFF bildet einwertige Ionen $H^{\cdot}$. Verbindungen, welche in wässeriger Lösung Wasserstoff als Ion enthalten, werden als Säuren bezeichnet. Sie werden nachgewiesen:

a) durch Indikatoren d. h. Farbstoffe, welche im nicht dissociierten Zustande eine andere Färbung als im Ionenzustande zeigen. Indikatoren für Säuren können nur basische Körper sein, welche zum grössten Teil undissociiert in der Lösung vorhanden sind und erst durch die Neutralisation ($H^{\cdot} + OH' = H_2O$) Salze und damit Ionen in reicher Menge bilden.

Der als Molekül blaue Farbstoff Lackmus giebt rote Ionen; Kongorot zeigt nur durch $H^{\cdot}$-Ionen von Mineralsäuren einen Umschlag nach blau, bei organischen Säuren hingegen wird die Bildung und Dissociation des Farbsalzes völlig durch diejenige des Neutralsalzes zurückgedrängt.

b) durch Zink und Eisen, welche infolge ihrer stärkeren Elektroaffinität $H^{\cdot}$-Ionen entladen können. Es entwickelt

sich Wasserstoffgas und das Metall geht in den Ionenzustand über:



$$Zn + 2H^{\cdot} = Zn^{\cdot\cdot} + H_2.$$

Hydroxyl.

Verbindungen, welche in wässeriger Lösung OH'-Ionen bilden, heissen Basen. Sie lassen sich wie die Säuren durch geeignete Indikatoren erkennen, nur müssen in diesem Falle die Farbstoffe sauren Charakter besitzen, damit sie bei der Neutralisation ionisiert werden.

a) Es werden durch Basen
die gelbe Curcumalösung braun,
die farblose Phenolphtaleïnlösung rot,
die gerötete Lackmuslösung wieder blau gefärbt.

b) Die meisten Metallionen vereinigen sich mit OH'-Ionen unter Abscheidung unlöslicher Verbindungen. Eine Ausnahme bilden nur die Alkali- und bezw. die Erdalkalimetalle.

Die Metalle.

Reaktionen der Kationen.

Die Gruppe der Alkalimetalle.

Die Alkalimetalle (K, Na) sind in ihren Lösungen als einwertige, positive Ionen vorhanden; sie bilden mit fast allen Anionen (sogenannte Fällungsreagentien) lösliche Salze, sodass sie hierdurch von den übrigen Metallen unterschieden und getrennt werden können. Die Lösungen ihrer Hydroxyde weisen eine starke Dissociation und damit eine grosse Konzentration von Hydroxylionen, OH', auf. Sie sind starke Basen und werden als solche durch ihr Verhalten gegen Indikatoren erkannt. Den bereits genannten

Alkalimetallen, besonders dem Kalium sehr ähnlich verhält sich das Ammonium (NH_4).

Kalium.

Es fällt aus den neutralen oder mit Essigsäure angesäuerten Lösungen von Kaliumsalzen:

a) Saures weinsaures Natrium einen körnig-krystallinischen Niederschlag:



$$KCl + C_4H_4O_6HNa = C_4H_4O_6HK + NaCl.$$

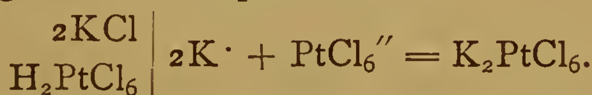
Der analytisch verwendete Vorgang ist dabei folgender:

Kaliumionen geben mit dem Anion der Weinsäure, $HC_4H_4O_6'$, ein nicht dissociiertes, unlösliches Salz:



$$\left.\begin{array}{r} KCl \\ C_4H_4O_6HNa \end{array}\right| K^{\cdot} + HC_4H_4O_6' = KHC_4H_4O_6.$$

b) Platinchloridlösung einen gelben, krystallisierten Niederschlag von Kaliumplatinchlorid:



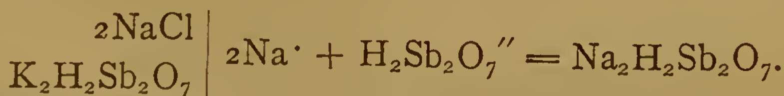
$$\left.\begin{array}{r} 2KCl \\ H_2PtCl_6 \end{array}\right| 2K^{\cdot} + PtCl_6'' = K_2PtCl_6.$$

Flüchtige Kaliumverbindungen färben die Flamme blauviolett.

Das Spektrum der Kaliumflamme zeigt eine charakteristische rote Doppel-Linie (769,9; 766,5). E[1]) = 0,01°/₀K (Angabe für das Taschenspektroskop).

Natrium.

Zur Prüfung auf Natriumsalze dient die Schwerlöslichkeit des sauren pyroantimonsauren Natriums, welches durch Zusatz der Kaliumsalzlösung dieser Säure allmählich gefällt wird:



$$\left.\begin{array}{r} 2NaCl \\ K_2H_2Sb_2O_7 \end{array}\right| 2Na^{\cdot} + H_2Sb_2O_7'' = Na_2H_2Sb_2O_7.$$

Natriumsalze färben die Flamme gelb.

Das Spektrum weist eine gelbe Linie (589,6, 589,0, Doppellinie) auf. Die intensive Flammenfärbung kann durch

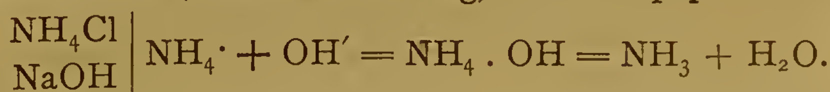
[1]) E ist auf das Zerstäuben von Salzlösungen bezogen.

Kobaltglas oder durch ein mit Indigolösung gefülltes Prisma ausgelöscht werden. Es lassen sich dann andere ev. vorhandene Färbungen erkennen, z. B. eine carmoisinrote, von Kaliumsalzen herrührend.

Ammonium. — Ammoniak.

a) Die Ammoniumsalze sublimieren beim Erwärmen im Glühröhrchen; bedeckt man das Sublimat mit wenig Soda und erhitzt man, so entweicht Ammoniak.

b) Alkalilauge macht aus den Ammonsalzen die Base frei; Ammoniak ist am Geruch kenntlich; es färbt als Base feuchtes (Dissociation nötig) Curcumapapier braun.



$$\left.\begin{matrix} NH_4Cl \\ NaOH \end{matrix}\right| NH_4^{\cdot} + OH' = NH_4 \,.\, OH = NH_3 + H_2O.$$

Die Hydroxylionen der Natronlauge geben mit den Ammoniumionen Ammoniumhydroxyd, welches leicht in Wasser und Ammoniak zerfällt.

c) Nessler's Reagens giebt in einer Lösung von Ammoniak oder dessen Salzen einen rotbraunen Niederschlag von Jodmercurammonium: $NHg_2J + H_2O$.

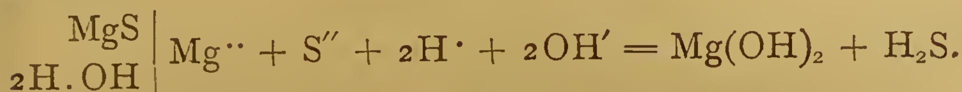
E = 1 : 40 000. Bei minimalen Ammoniakmengen tritt nur eine gelbe Färbung ein.

Nessler's Reagens ist eine, mit Kalilauge versetzte Lösung von Kaliumquecksilberjodid; man bereitet sie, indem man 2 gr Jodkalium in 5 ccm Wasser löst, die Lösung erwärmt und mit so viel Quecksilberjodid versetzt, dass ein Teil davon ungelöst bleibt. Hierauf wird mit 20 ccm Wasser verdünnt und nach dem Erkalten in 30 ccm konzentrierte Kalilauge filtriert.

Die Gruppe der Erdalkalimetalle.

Die Metalle Baryum, Strontium, Calcium und Magnesium bilden zweiwertige, positive Ionen. Ihre Sulfide werden hydrolytisch gespalten, wobei an Stelle des Schwefelions S'' die einwertigen Ionen SH' und OH' treten. Magnesium-

sulfid wird vollständig zum Hydrat hydrolysiert d. h. die geringe Dissociation des Wassers in $H^{\cdot}$- und OH'-Ionen genügt schon, um aus stark dissociierten Salzen schwacher Anionen (z. B. S'') infolge seiner $H^{\cdot}$-Konzentration undissociierte Säure, infolge seiner OH'-Ionen undissociierte Base zu bilden:



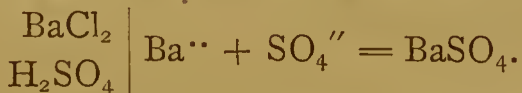
$$\left.\begin{array}{r} MgS \\ 2H.OH \end{array}\right| Mg^{\cdot\cdot} + S'' + 2H^{\cdot} + 2OH' = Mg(OH)_2 + H_2S.$$

Die Hydroxyde dieser Metalle zeigen eine vom Baryum zum Magnesium abnehmende Löslichkeit und basische Eigenschaft. Die Dissociation geht ebenso weit, wie bei den Alkalihydroxyden, aber die geringe Löslichkeit beziehungsweise Schwerlöslichkeit ($Mg(OH)_2$) bedingt eine entsprechend geringere OH'-Konzentration.

Sämtliche Metalle dieser Gruppe geben schwer lösliche Carbonate und Phosphate, und in dieser Form werden sie bei dem allgemeinen Gange der Analyse abgeschieden.

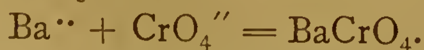
Baryum.

a) Sulfationen oder die Anionen der Schwefelsäure bilden mit Baryumionen einen feinpulverigen Niederschlag von Baryumsulfat, welcher in Wasser und Säuren (zum Unterschied von $SrSO_4$ und $CaSO_4$) nahezu unlöslich ist. Das Ausfällen wird in der Siedehitze vorgenommen, wodurch der Niederschlag gröber krystallinisch wird.



$$\left.\begin{array}{r} BaCl_2 \\ H_2SO_4 \end{array}\right| Ba^{\cdot\cdot} + SO_4'' = BaSO_4.$$

b) Chromat- und Bichromatanionen fällen aus neutralen oder essigsauren Lösungen der Baryumsalze gelbes Baryumchromat. $BaCrO_4$ ist löslich in Salzsäure. Die Chromate des Calciums und Strontiums sind hingegen in Essigsäure löslich. Bei Anwendung von Bichromatanionen wird nebenbei Chromsäure, CrO_3, gebildet:



$$Ba^{\cdot\cdot} + CrO_4'' = BaCrO_4.$$

c) Baryumsalze färben die Flamme gelbgrün.

d) Das Spektrum der Baryumsalze ist charakterisiert durch 3 grüne Linien (β 513,7; γ 534,7; δ 524,3;). E = 0,035% Ba.

Strontium.

a) Sulfatanionen scheiden Strontiumionen ziemlich vollständig aus der Lösung ab. Ein Zusatz von Alkohol zur Lösung fällt die letzten Anteile von Strontiumsulfat.

Die Löslichkeit der Erdalkalisulfate ist folgende:



$BaSO_4 = 1:400\,000$, $SrSO_4 = 1:6895$, $CaSO_4 = 1:380$.

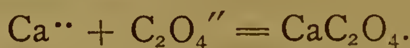
Strontiumlösungen können daher auch mit Gipslösung gefällt werden.

b) Strontiumsalze färben die Flamme carmoisinrot; durch Kobaltglas betrachtet, erscheint sie purpurrot.

c) Das Spektrum der Salze weist folgende Linien auf: rot 674,7 (β), 662,8 (γ); orangegelb 606 (α); blau 460,7 (δ). E = 0,008% Sr.

Calcium.

a) Die Oxalationen des Ammoniumoxalates erzeugen auch in sehr verdünnten Calciumlösungen einen weissen Niederschlag von krystallwasserhaltigem Calciumoxalat, $\begin{matrix} CO.O \\ | \\ CO.O \end{matrix} > Ca$, der leicht löslich in Salzsäure, unlöslich in Essigsäure oder Oxalsäure ist.



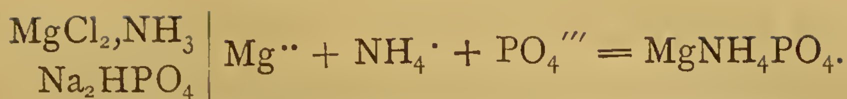
$$Ca^{\cdot\cdot} + C_2O_4'' = CaC_2O_4.$$

b) Calciumsalze färben die Flamme gelbrot; Kobaltglas ändert die Farbe in grüngrau.

c) Das Spektrum der Salze zeigt als charakteristische Linien orangegelb (α) 618,2, 620; gelbgrün (β) 554,4. E = 0,004% Ca.

Magnesium.

a) In einer mit Chlorammonium und Ammoniak versetzten Magnesiumlösung bewirken die dreiwertigen Anionen der Phosphorsäure eine krystallinische Abscheidung von Magnesium-Ammoniumphosphat:



$$\left.\begin{array}{r} MgCl_2, NH_3 \\ Na_2HPO_4 \end{array}\right| Mg^{\cdot\cdot} + NH_4^{\cdot} + PO_4''' = MgNH_4PO_4.$$

Der Niederschlag scheidet sich nur langsam ab; es muss daher die Fällung durch Rühren der Lösung oder Reiben der Gefässwände begünstigt werden. E = 0,005 gr im Liter.

b) Kohlensaures Natrium oder Ammonium fällt ein Gemenge von kohlensaurem Magnesium und Magnesiumhydroxyd, da die Alkalicarbonate infolge von Hydrolyse stets OH'- neben CO_3''-Ionen enthalten. Der weisse Niederschlag wird durch Chlorammonium wieder aufgelöst. Die Anwesenheit einer grösseren Menge von Ammonsalzen verhindert also auch im voraus die Fällung durch kohlensaure Alkalien oder Ammoniak, da die grosse $NH_4^{\cdot}$-Ionenkonzentration die OH'- oder CO_3''-Konzentration des Ammoniaks oder Carbonates stark oder völlig zurückdrängt, d. h. die Fällung ausschliesst.

c) Das Funkenspektrum der Magnesiumsalze ist ohne Bedeutung.

Die Gruppe der Schwefelammoniummetalle.

(Mn, Zn, Co, Ni.)

Die Metalle dieser Gruppe werden aus ihren Lösungen durch Schwefelammonium, welches S''-Ionen in grosser Menge enthält, als Sulfide vollständig ausgefällt. Durch Schwefelwasserstoff werden sie nicht gefällt, da die $H^{\cdot}$-Ionen der vorhandenen oder gebildeten Mineralsäure die S''-Konzentration zu stark vermindern. Die einzelnen Sulfid-Niederschläge haben folgende Farbe:

Mangansulfür, MnS, fleischrot, wasserfrei grün.
Kobaltsulfid, CoS, schwarz.
Nickelsulfid, NiS, schwarz.
Zinksulfid, ZnS, weiss.

Die Sulfide des Mangans und Zinks sind selbst in verdünnten Mineralsäuren unter Schwefelwasserstoffentwicklung löslich, diejenigen des Kobalts und Nickels werden nur durch Königswasser (3 Vol. Salzsäure, 1 Vol. Salpetersäure) in Lösung gebracht. Die feuchten Sulfide oxydieren sich unter Farbenänderung leicht an der Luft. Nickelsulfid ist in geringen Mengen in überschüssigem Schwefelammonium löslich; durch Kochen der Lösung unter Zusatz von etwas Essigsäure lassen sich diese abscheiden.

Für den analytischen Nachweis dieser Metallgruppe ist charakteristisch, dass in ihren Salzlösungen nach Zusatz von Chlorammonium durch Ammoniak keine Fällungen erzeugt werden, da die $NH_4{}^{\cdot}$-Ionen des Ammonsalzes die Ausfällung der Metallionen durch die OH'-Ionen der Ammoniaklösung verhindern (vergleiche Magnesium).

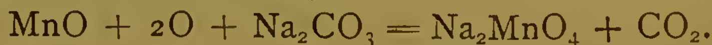
Die Metalle bilden zweiwertige Ionen, welche folgende Färbung zeigen:

Manganoion: blassrosa, Kobaltion: rot, Nickelion: smaragdgrün, Zinkion: farblos.

Mangan.

a) Manganoionen geben mit OH'-Ionen (Alkalilauge, Ammoniak) weisses Manganohydroxyd, $Mn(OH)_2$, welches sich an der Luft rasch bräunt unter Bildung von Manganihydroxyd, $Mn_2H_2O_4$. Die Niederschläge sind im Überschuss des Fällungsmittels nicht löslich.

b) Durch Schmelzen der trockenen Manganverbindungen mit Soda und Salpeter erhält man eine grüne Schmelze von Kaliummanganat.



$$MnO + 2O + Na_2CO_3 = Na_2MnO_4 + CO_2.$$

Die Schmelze wird beim Auflösen in Wasser zersetzt:



$$3Na_2MnO_4 + 3H_2O = 2NaMnO_4 + MnO_3H_2 + 4NaOH.$$

Man säuert die Lösung mit verdünnter Essigsäure oder Schwefelsäure an, wobei die rote Färbung durch Permanganationen $MnO_4{}'$ neben einem braunen Niederschlag von

Mangansuperoxydhydrat leicht zu beobachten ist. Es ist also das Kation $Mn^{\cdot\cdot}$ durch Anlagerung von Sauerstoff in das Anion der Mangansäure, MnO_4'', und zuletzt in dasjenige der Übermangansäure, MnO_4', übergeführt worden.

c) Die Lösung eines Mangansalzes wird mit soviel Ammoniumchlorid versetzt, dass Ammoniak keinen Niederschlag erzeugt; hierauf wird Wasserstoffsuperoxyd hinzugefügt, welches Abscheidung von wasserhaltigem Mangansuperoxyd bewirkt. E = 1 : 200 000.

d) Oxydation der Manganlösung durch den galvanischen Strom; die Rosafärbung der Übermangansäure ermöglicht, noch 0,0012 mg Mn nachzuweisen.

Zink.

a) OH'-Ionen verbinden sich mit Zinkionen zu weissem Zinkhydroxyd, $Zn(OH)_2$, welches sich im Überschuss der Alkalilauge zu Alkali-Zinkat, $ZnO_2''K_2^{\cdot}$, löst, indem das Zinkhydroxyd als Säure auftritt. Ein Überschuss von Ammoniaklösung bewirkt die Bildung von komplexen Zink-Ammoniak-Kationen.

Schwefelwasserstoff fällt aus der Zinkatlösung weisses Zinksulfid.

b) Ferrocyankaliumlösung giebt einen Niederschlag von ferrocyansaurem Zink, der unlöslich in Salzsäure und Ammoniak ist. E = 1 : 1 000 000.



$$\left.\begin{matrix} 2ZnSO_4 \\ K_4FeCy_6 \end{matrix}\right| \; 2Zn^{\cdot\cdot} + FeCy_6'''' = Zn_2FeCy_6.$$

Nickel.

a) OH'-Ionen vereinigen sich mit Nickelionen zu hellgrünem Nickelhydroxyd, $Ni(OH)_2$, welches unlöslich ist im Überschuss der Alkalilauge, löslich hingegen im überschüssigen Ammoniak zu einer blauen Flüssigkeit unter Bildung von komplexen Nickel-Ammoniakkationen.

b) Kaliumsulfocarbonat giebt in konzentrierter, ammoniakalischer Nickellösung eine dunkelbraunrote bis schwarze, in sehr verdünnten Lösungen eine rosarote Färbung.

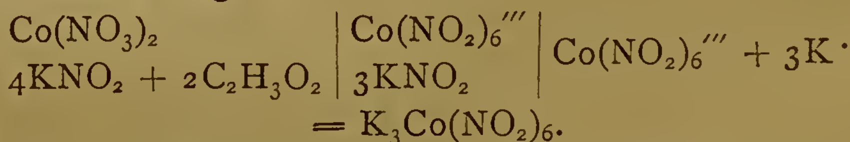
Kobalt.

a) Die OH'-Ionen einer Alkalilauge erzeugen in einer Kobaltlösung einen blauen Niederschlag von basischen Salzen, welche beim Erhitzen durch Hydrolyse in rosenrotes Kobaltohydroxyd, $Co(OH)_2$, übergeführt werden. Luftzutritt und damit verbundene Oxydation färbt den Niederschlag grün bis braun.

Die OH'-Ionen einer Ammoniakflüssigkeit bewirken ebenfalls die Abscheidung von blauem Salz; dieses löst sich aber im überschüssigen Ammoniak unter Oxydation und Bildung braunroter Kobalti-Ammoniak-Ionen.

b) Nitritionen bilden mit $Co^{\cdot\cdot}$-Ionen leicht ein komplexes Ion, $[Co(NO_2)_6]'''$, von gelber Farbe, welches mit $K^{\cdot}$-Ionen einen gelben, krystallinischen Niederschlag von Kaliumkobaltinitrit, $K_3Co(NO_2)_6$, giebt.

Man versetze eine neutrale Kobaltlösung mit Essigsäure und hierauf mit Kaliumnitrit; es scheidet sich je nach der Konzentration der Niederschlag sofort oder allmählich ab. Freie Mineralsäure darf nicht zugegen sein, weil sie den Niederschlag löst.



$$\begin{array}{l|l|l} Co(NO_3)_2 & Co(NO_2)_6''' & \\ 4KNO_2 + 2C_2H_3O_2 & 3KNO_2 & Co(NO_2)_6''' + 3K^{\cdot} \end{array}$$

$$= K_3Co(NO_2)_6.$$

c) Nitroso-β-Naphtol fällt aus angesäuerten Kobaltlösungen einen voluminösen, purpurroten Niederschlag von Kobalti-Nitroso-β-Naphtol.

Man erwärme die mit dem gleichen Volumen Alkohol versetzte Lösung, füge frische Lösung des Naphtols in 50%iger Essigsäure hinzu und erhitze zum Sieden. Zum Vergleich wird die Reaktion auch in wässeriger Lösung

ausgeführt. Die Löslichkeit von Nitroso-β-Naphtol in Wasser beträgt 1 : 5000.

Die Nickelsalze geben bei b) und c) nur wasserlösliche Produkte.

Die Metalle der Ammoniakgruppe.
(Al, Cr, Fe.)

Die Metalle dieser Gruppe werden bei dem Gang der Analyse aus ihren Lösungen durch die OH'-Ionen des Ammoniaks als Hydroxyde gefällt und zwar in Form voluminöser Niederschläge.

Aluminium-Ionen geben hierbei: einen weissen Niederschlag.

Chrom-Ionen: einen bleigrauen Niederschlag.

Ferro-Ionen: einen weissen Niederschlag, der infolge von Sauerstoffaufnahme rasch grün, schwarz und zuletzt rotbraun wird.

Ferri-Ionen: einen rotbraunen Niederschlag.

Die Niederschläge von Aluminium und Chrom lösen sich in geringen Mengen im überschüssigen Ammoniak und werden beim Kochen der Lösung wieder abgeschieden. $NH_4^{\cdot}$-Ionen beeinträchtigen nur die Fällung der Ferro-Ionen. Nicht flüchtige, organische Säuren, z. B. Weinsäure, Citronensäure, verhindern oder beeinträchtigen die Fällungen in dieser ganzen Gruppe.

Die Schwefelverbindungen der Metalle werden durch verdünnte Säuren gelöst, indem bei der Vermehrung der $H^{\cdot}$-Ionen, d. h. der Verminderung der S''-Ionen festes Sulfid zur Herstellung des Gleichgewichtes in den Ionenzustand übergeht d. h. sich löst. Die Metalllösungen werden daher durch die S''-Ionen des Schwefelwasserstoffes nicht gefällt; es reagieren aber die S''-Ionen des Schwefelammoniums mit Ferro-Ionen unter Bildung von Ferrosulfid; während schon der geringe Gehalt des Ammonsulfides an

OH'-Ionen die Fällung der Aluminium- und Chrom-Ionen als Hydroxyde bewirkt.

Das Eisen bildet zweiwertige Ionen, Ferro-ionen $Fe^{\cdot\cdot}$ (grün), dreiwertige Ionen, Ferri-ionen $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$ (gelbbraun) und komplexe Anionen, vor allem mit Cyan als Ferrocyan- und Ferricyan-Ionen. Komplex-Ionen entstehen durch Zusammenschluss von Einzelionen mit geringer Elektroaffinität. Der neue Komplex ist stärker als einer seiner Bestandteile; der Übergang lässt sich meist durch Farbenänderungen erkennen und es ist charakteristisch, dass das Einzelion mit den üblichen Fällungsreaktionen meist nicht nachweisbar ist. (Anormale Reaktionen.) Die Aluminiumionen sind farblos, während das Chrom vorwiegend in Form seiner violetten Chromiionen vorkommt, welche durch Komplexbildung, namentlich beim Erhitzen, eine grüne Färbung annehmen. Das Chrom kommt ferner noch in Verbindung mit Sauerstoff als Anion, und zwar als gelbes Chromat- und als rotes Dichromatanion vor.

Aluminium.

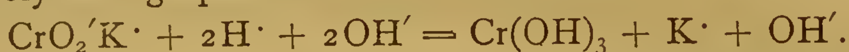
a) Die OH'-Ionen einer Alkalilauge vereinigen sich mit Aluminiumionen zu unlöslichem Aluminiumhydroxyd, $Al(OH)_3$, welches sich im Überschuss des Fällungsmittels löst, wobei es als Anion AlO_2' (nach Neutralisation seiner H'-ionen durch OH' der Lauge) Alkalialuminat bildet, z. B. $AlO_2'K^{\cdot}$. Diese Lösung wird durch Kochen nicht zersetzt, hingegen fällt ein Zusatz von Chlorammonium das ursprüngliche Hydroxyd wieder aus.

b) Die Anionen der Phosphorsäure (Natriumphosphat) fällen aus den Metalllösungen gallertartiges, weisses Aluminiumphosphat, $AlPO_4$, das in Natronlauge löslich ist. Aus dieser Lösung wird es durch Ammoniumchlorid wieder abgeschieden. Das Phosphat ist in Säuren löslich, wird aber aus dieser Lösung durch Natriumacetat gefällt. Dies

dient als Unterschied von Aluminiumhydroxyd, welches in Essigsäure löslich ist.

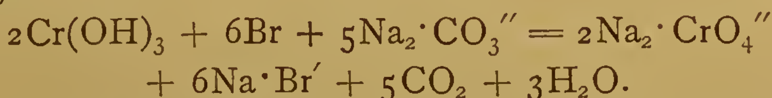
Chrom.

a) Die OH′-Ionen einer Alkalilauge scheiden aus Chromlösungen bläulichgrünes Chromihydroxyd ab, welches sich, wie die Thonerde, im Überschuss der Lauge mit grüner Farbe löst. Die Lösung wird aber beim Kochen hydrolytisch gespalten:



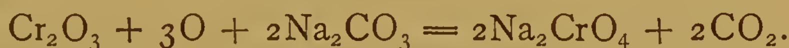
$$CrO_2{}'K^{\cdot} + 2H^{\cdot} + 2OH' = Cr(OH)_3 + K^{\cdot} + OH'.$$

b) Bromwasser oxydiert in der Wärme Chromhydroxyd (durch die OH′-ionen einer Sodalösung abgeschieden) zu Chromsäure. Nach dem Verjagen des überschüssigen Broms erhält man eine durch Chromatanionen, $CrO_4{}''$, gelbgefärbte Lösung:



$$2Cr(OH)_3 + 6Br + 5Na_2{}^{\cdot}CO_3{}'' = 2Na_2{}^{\cdot}CrO_4{}'' + 6Na^{\cdot}Br' + 5CO_2 + 3H_2O.$$

c) Analog erhält man durch Schmelzen des trockenen Salzes oder Oxydes mit Soda und Salpeter das Alkalichromat:



$$Cr_2O_3 + 3O + 2Na_2CO_3 = 2Na_2CrO_4 + 2CO_2.$$

Die Schmelze wird in Wasser gelöst. Zum Nachweis der Chromatanionen dient 1) der Farbenumschlag von gelb nach rot beim Ansäuern der Lösung, d. h. die H˙-ionen der Säure fassen je zwei, nur in neutraler Lösung beständiger CrO_4-ionen zu $Cr_2O_7{}''$ unter gleichzeitiger Bildung von Wasser zusammen.

2) die Reaktion von Bleiionen (essigsaures Blei) auf $CrO_4{}''$-anionen, wobei gelbes Bleichromat ausgefällt wird.

Eisen.

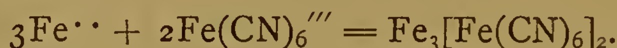
I. Ferroionen.

a) OH′-Ionen geben mit Ferroionen weisses Hydroxydul $Fe(OH)_2$, welches sich durch Oxydation rasch dunkel und schliesslich rotbraun färbt.

b) Oxydierende Mittel (z. B. verdünnte Salpetersäure beim Erwärmen, oder Einleiten von Chlorgas) verwandeln Ferro- in Ferriionen (gelbbraun). Die höhere positive Ladung der Ferroionen wird durch den Übergang des Chlorgases in negatives Chlorion, beziehungsweise durch Abgabe der positiven $H^{\cdot}$-Ionenladung der Salpetersäure bedingt und gefordert.

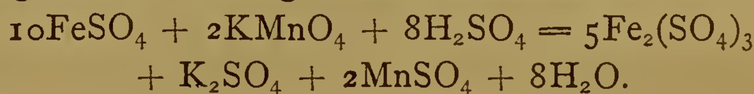
c) Die Anionen der Ferrocyanwasserstoffsäure reagieren unter Bildung eines weissen, rasch sich bläuenden Niederschlages.

Die Anionen der Ferricyanwasserstoffsäure geben mit Ferroionen einen tiefblauen Niederschlag (Turnbull's Blau). E = 1 : 50 000.



$$3Fe^{\cdot\cdot} + 2Fe(CN)_6''' = Fe_3[Fe(CN)_6]_2.$$

d) Kaliumpermanganatlösung wird beim Eintragen in eine angesäuerte Lösung eines Ferrosalzes entfärbt:



$$10FeSO_4 + 2KMnO_4 + 8H_2SO_4 = 5Fe_2(SO_4)_3 + K_2SO_4 + 2MnSO_4 + 8H_2O.$$

II. Ferriionen.

a) OH'-Ionen geben mit Ferriionen einen sofort rotbraunen Niederschlag von Ferrihydroxyd, $Fe(OH)_3$:



$$Fe^{\cdot\cdot\cdot} + 3OH' = Fe(OH)_3.$$

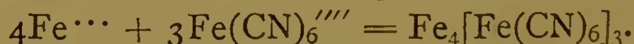
b) Schwefelwasserstoff reduziert Ferri- zu Ferroionen unter Abscheidung von Schwefel:



$$2Fe^{\cdot\cdot\cdot}Cl_3' + H_2S = 2Fe^{\cdot\cdot}Cl_2' + 2H^{\cdot}Cl' + S.$$

Der Wasserstoff des Schwefelwasserstoffes nimmt, durch das starke Chlorion veranlasst, positive Ladung des Ferriions auf (d. h. er reduziert), wobei er in den Ionenzustand übergeht.

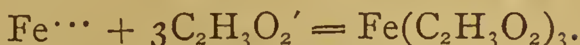
c) Die Anionen der Ferrocyanwasserstoffsäure geben mit Ferriionen einen Niederschlag von Berliner-Blau:



$$4Fe^{\cdot\cdot\cdot} + 3Fe(CN)_6'''' = Fe_4[Fe(CN)_6]_3.$$

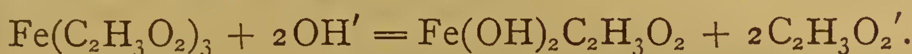
Die Anionen der Ferricyanwasserstoffsäure erzeugen nur eine braunrote Färbung.

d) Natriumacetat färbt Ferrisalzlösungen dunkelrot:



$$Fe^{\cdot\cdot\cdot} + 3C_2H_3O_2{}' = Fe(C_2H_3O_2)_3.$$

Das kaum dissociierte Ferriacetat wird beim Verdünnen und Aufkochen der Lösung hydrolytisch gespalten, wobei sich ein flockiger, braunroter Niederschlag von basischem Ferridacetat abscheidet:



$$Fe(C_2H_3O_2)_3 + 2OH' = Fe(OH)_2C_2H_3O_2 + 2C_2H_3O_2{}'.$$

Chromlösungen in ähnlicher Weise behandelt, geben keinen Niederschlag.

e) Rhodankaliumlösung färbt Eisenlösung intensiv blutrot. Die Färbung, von Eisenrhodanid herrührend, ist die empfindlichste Reaktion auf Eisen. Wird die Lösung mit Äther geschüttelt, so lässt sich an der Trennungsfläche auch eine minimale Rötung erkennen. E = 1 : 4 000 000.



$$Fe^{\cdot\cdot\cdot} + 3CNS' = Fe(CNS)_3.$$

Das entstehende undissociierte (unelektrische) Molekül bleibt hier in Lösung (Farbreaktion) und das Verschwinden der Ferriionen wird hier durch den Farbenumschlag angezeigt.

Die Metalle der Schwefelwasserstoffgruppe.

Die Metalle dieser Gruppe werden durch das Verhalten ihrer Sulfide in zwei Gruppen geteilt:

A) Metalle, welche neutrale Sulfide bilden: Hg, Pb, Bi, Cu, Cd.

B) Metalle, deren Sulfide als Anionen auftreten können: Sb, Sn, As.

Zur Trennung der beiden Sulfidarten dient Schwefelammonium, welches nur diejenigen Sulfide aufnimmt, die als Anionen mit ihm Salze zu bilden vermögen. Die Sulfide selbst werden durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in die angesäuerte Metalllösung als Niederschläge abgeschieden. Sie sind unlöslich in nicht zu konzentrierter Säure (werden also aus saurer Lösung d. h. durch S''-Ionen von sehr geringer Konzentration, durch Schwefelwasserstoff

gefällt), da ihre Elektroaffinität gleich derjenigen des Wasserstoffes ist; eine Umsetzung (Lösung) kann aber nur dann eintreten, wenn die Tendenz besteht, dass sich $H^{\cdot}$-Ionen (der Säure) unter Bildung von Metallionen entladen. (Unterschied von den Metallen der Schwefelammoniumgruppe.)

A. Metalle, deren Sulfide unlöslich in Schwefelammonium sind.

Die Metalllösungen geben mit Schwefelwasserstoff folgende Fällungen:

Bleisulfid als einen schwarzen Niederschlag.

Quecksilbersulfid als einen schwarzen Niederschlag.

Wismutsulfid als einen braunschwarzen Niederschlag.

Kupfersulfid als einen schwarzen Niederschlag.

Cadmiumsulfid als einen gelben Niederschlag.

Es entstehen hierbei intermediär in Quecksilber- und Bleilösungen anders gefärbte Niederschläge, z. B. Pb_2SCl_2, gelb, $Hg_3S_2Cl_2$, weiss und Verbindungen von roter und brauner Farbe. Durch weiteres Einleiten von Schwefelwasserstoff gehen diese Verbindungen in die reinen Sulfide über. Mercurosalzlösungen scheiden neben Sulfid noch metallisches Quecksilber ab:



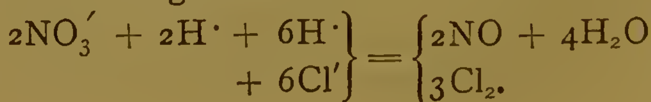
$$Hg_2^{\cdot\cdot} + S'' = HgS + Hg.$$

Die Sulfide lassen sich durch Kochen mit Salpetersäure in Lösung bringen, mit Ausnahme von Quecksilbersulfid, welches nur durch Königswasser (Gemenge von 3 T. Salzsäure und 1 T. Salpetersäure) in der Wärme gelöst wird.



$$3HgS + 6HCl + 2HNO_3 = 3HgCl_2 + 2NO + 4H_2O + 3S.$$

Die Wirkungsweise des Königswassers lässt sich durch folgende Gleichung ausdrücken:



$$\left.\begin{matrix} 2NO_3' + 2H^{\cdot} + 6H^{\cdot} \\ + 6Cl' \end{matrix}\right\} = \left\{\begin{matrix} 2NO + 4H_2O \\ 3Cl_2. \end{matrix}\right.$$

Quecksilber.

a) Die Quecksilbersalze sublimieren im Glühröhrchen teilweise unzersetzt, teilweise zersetzt in gelbe basische Salze oder metallisches Quecksilber.

Wird die wasserfreie Substanz mit Solvay-Soda gemischt und mit ihr überdeckt in einem Probierglas erhitzt, so setzt sich an den kälteren Stellen metallisches Quecksilber ab. Lässt man alsdann erkalten, bringt etwas Jod in die Röhre und erhitzt gelinde, so zeigt sich die charakteristische rote Farbe des Quecksilberjodids. E = 0,00037 gr.

b) Kupfer(-blech) fällt metallisches Quecksilber aus den Salzlösungen, indem hierbei das elektrisch stärkere Metall (Cu) sich der Ionenladung des schwächeren bemächtigt, in Lösung geht und das so entladene, unelektrische Metall sich abscheidet:



$$Hg^{\cdot\cdot} + Cu = Cu^{\cdot\cdot} + Hg.$$

Exakter Nachweis: Die zu prüfende Lösung wird, wenn sie sauer ist, mit Ammoniumcarbonat abgestumpft, worauf man Kupferdraht von 1 mm Dicke einträgt und während 36 Stunden stehen lässt. Der Draht wird alsdann herausgenommen, gewaschen und getrocknet. Der Metallspiegel wird erzeugt, indem man den Draht mit Papier reibt, welches mit ammoniakalischer Silberlösung getränkt und im Dunkeln getrocknet wurde. — Arsen giebt diese Reaktion nicht. Der Kupferdraht wird durch Eintauchen in Salpetersäure und nachheriges Abwaschen gereinigt. E = 0,00001 gr in 100 ccm Lösung.

Mercuroionen.

a) Cl′-Ionen (Salzsäure oder Chloridlösung) reagieren auf Mercuroionen unter Bildung eines weissen, feinpulverigen Niederschlages von Quecksilberchlorür:



$$[Hg.Hg]^{\cdot\cdot} + 2Cl' = Hg_2Cl_2.$$

Der Niederschlag wird durch Ammoniak geschwärzt unter Bildung von Dimercurammoniumchlorid, NH_2Hg_2Cl:



$$Hg_2Cl_2 + 2NH_3 = NH_2Hg_2Cl + NH_4Cl.$$

b) Die OH'-Ionen einer Alkalilauge erzeugen in der Metalllösung einen schwarzen Niederschlag von Quecksilberoxydul, Hg_2O, neben metallischem Quecksilber:



$$Hg_2^{\cdot\cdot} + 2OH' = Hg_2O + H_2O = HgO + Hg.$$

Mercuriionen.

a) Die OH'-Ionen einer Alkalilauge scheiden aus den Metalllösungen zuerst braunrote, basische Salze, dann gelbes Quecksilberoxyd, HgO, ab; in der Hitze fällt rotes Oxyd.

Ammoniak erzeugt in den Salzlösungen weisse Niederschläge, z. B. Mercurammoniumchlorid:



$$HgCl_2 + 2NH_3 = NH_2HgCl + NH_4Cl.$$

b) Stannoionen (Zinnchlorürlösung) verwandeln die Mercuri- in Mercuroionen und ein weiterer Überschuss an Reagens führt die Reduktion bis zur Abscheidung von unelektrischem metallischen Quecksilber weiter:



$$Hg^{\cdot\cdot} + Sn^{\cdot\cdot} = Hg + Sn^{\cdot\cdot\cdot\cdot}.$$

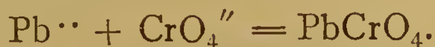
Blei.

a) Die OH'-Ionen einer Alkalilauge vereinigen sich mit Bleiionen unter Abscheidung eines weissen Niederschlages von Bleihydroxyd, $Pb(OH)_2$, welches im Überschuss des Fällungsmittels als Anion, PbO_2'', in Lösung geht. Ammoniak löst das Hydroxyd nicht auf.

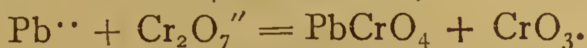
b) SO_4''-Ionen fällen aus Bleilösungen weisses Bleisulfat, $PbSO_4$ (Löslichkeit 1 : 36 500). Der Niederschlag ist in einer ammoniakalischen Lösung von weinsaurem Ammon in Form komplexer Ionen löslich.

c) Cl'-Ionen fällen nur aus konzentrierten Lösungen krystallinisches Chlorblei, $PbCl_2$; das Chlorid ist in heissem Wasser löslich. (Löslichkeit: 1 : 105 bei 16°; 1 : 30 bei 100°; 1 : 1636 in salzsäurehaltigem Wasser.)

d) CrO_4''- sowie Cr_2O_7''-Ionen scheiden Bleiionen in Form von Chromgelb, $PbCrO_4$ (löslich in Alkalilauge), ab. E = 1 : 4 000 000.



$$Pb^{\cdot\cdot} + CrO_4'' = PbCrO_4.$$



$$Pb^{\cdot\cdot} + Cr_2O_7'' = PbCrO_4 + CrO_3.$$

e) Durch Elektrolyse wird Blei leicht als braunes Superoxyd (PbO_2) an der Anode niedergeschlagen. Man elektrolysiert bei 60° mit 1—2 Ampère für 100 qcm bei 2,3—2,8 Volt. E = 0,1 mgr Blei in 150 ccm.

Nur Manganlösungen geben noch einen ähnlichen Beschlag.

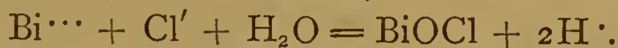
f) Minimale Mengen von Blei, z. B. im Wasser (Wasserleitungswasser), lassen sich bestimmen, indem man die Probe mit Natriumphosphatlösung versetzt und 24 Stunden stehen lässt. Der Niederschlag (Ca- und Mgsalze) reisst jede Spur von Bleiverbindung mit zu Boden; man filtriert ihn ab und löst ihn in wenig verdünnter Salpetersäure. Das Blei wird mit Schwefelwasserstoff gefällt oder an der Färbung erkannt.

E = 0,0001 gr Blei in einem Liter.

Wismut.

a) Alkalilauge und Ammoniak fällen weisses Hydroxyd, welches im Überschuss des Fällungsmittels unlöslich ist.

b) Durch viel Wasser werden die neutralen Salze unter Abscheidung basischer Verbindungen (z. B. BiOCl aus $BiCl_3$) hydrolytisch gespalten, wobei die elektrische Ladung der Metallionen zur Bildung von $H^{\cdot}$-Ionen verbraucht und übertragen wird (Saure Reaktion):



$$Bi^{\cdot\cdot\cdot} + Cl' + H_2O = BiOCl + 2H^{\cdot}.$$

c) Stannoionen fällen aus Wismutlösungen in Gegenwart von OH'-Ionen schwarzes Wismutoxydul, BiO.

Die zu untersuchende Lösung wird mit Weinsäure und Kalilauge versetzt, auf 60—70° erwärmt und mit alkalischer Zinnchlorürlösung (12 gr Weinsäure, 4 gr Zinn-

chlorür in soviel Kalilauge gelöst, dass die Flüssigkeit bei 60° klar bleibt) geprüft. Es tritt eine braunschwarze Färbung oder Fällung ein. — Nur Quecksilber beeinflusst die Reaktion. E = 1 : 210 000.

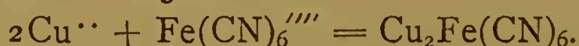
Kupfer.

a) Die OH'-Ionen einer Alkalilauge fällen Kupferionen als blaues Kupferhydroxyd, $Cu(OH)_2$, welches beim Kochen der Flüssigkeit unter Wasserabgabe (Bildung von CuO) schwarz wird. Weinsäure (z. B. in der Fehling'schen Lösung) verhindert die Fällung.

Die OH'-Ionen einer Ammoniakflüssigkeit fällen und lösen Kupferhydroxyd, indem die entstandenen dunkelblauen Cupri-Ammoniak-Kationen, $Cu<^{NH_3^{\cdot}}_{NH_3^{\cdot}}$, lösliche Salze bilden. E = 1 : 100 000.

Diese Lösung wird durch Cyankaliumlösung entfärbt; es bildet sich das farblose Anion $Cu(CN)_4''$, welches so beständig ist, dass durch Schwefelwasserstoff das Kupfer daraus nicht gefällt werden kann.

b) Die Anionen der Ferrocyanwasserstoffsäure fällen rotbraunes Kupferferrocyanid; essigsaure Lösung ist hierbei vorteilhaft. E = 1 : 250 000.



$$2Cu^{\cdot\cdot} + Fe(CN)_6'''' = Cu_2Fe(CN)_6.$$

c) Konzentrierte Bromwasserstoffsäure färbt sehr verdünnte Kupferlösungen violett oder dunkelbraunrot. 0,01 mgr Cu giebt noch deutliche Rosafärbung. Je einen Tropfen der Lösung und der Säure bringt man auf ein Uhrglas, um die Färbung gut beobachten zu können.

Cadmium.

a) Die OH'-Ionen einer Alkalilauge geben mit Cadmiumionen weisses Cadmiumhydroxyd, $Cd(OH)_2$, welches im Überschuss der Lauge unlöslich ist.

Die OH'-Ionen des Ammoniaks erzeugen eine gleiche Fällung, alsdann erfolgt Lösung zu farblosen Cadmium-

Ammoniak-Kationen. Ein weiterer Zusatz von Cyankalium verhindert nicht die Fällung des Cadmiums als gelbes Sulfid durch Schwefelwasserstoff.

b) Durch einen schwachen elektrischen Strom (Hundertstel Ampère) wird das Metall aus cyankaliumhaltiger Lösung auf Platin niedergeschlagen, welches zur weiteren Charakterisierung in Salzsäure gelöst und mit Schwefelwasserstoff gefällt wird.

B. Metalle, deren Sulfide in Schwefelammonium löslich sind.

Die Schwefelverbindungen der Metalle dieser Gruppe werden durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in die saure Metalllösung gefällt und zwar ist:

Sb_2S_3, Antimonsulfür, orangerot.

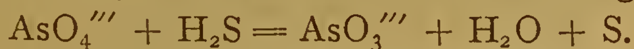
Sb_2S_5, Antimonsulfid, orangerot.

SnS, Zinnsulfür, dunkelbraun.

SnS_2, Zinnsulfid, gelb.

As_2S_3, Arsensulfür, gelb.

Eine Verbindung As_2S_5 lässt sich in dieser Weise schwer erhalten, da das fünfwertige Arsen nur ein äusserst schwaches Kation, dagegen ein stärkeres Anion ist. Die Schwefelionen des Schwefelwasserstoffes finden daher kaum Arsenionen, um As_2S_5 zu bilden. Erst nach Reduktion des fünfwertigen zu dreiwertigem Arsen erfolgt leicht die Fällung von Arsentrisulfid, welchem aber Schwefel beigemengt ist:



$$AsO_4''' + H_2S = AsO_3''' + H_2O + S.$$



$$2AsO_3''' + 3H_2S = As_2S_3 + 3H_2O.$$

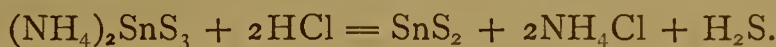
Die Reduktion kann durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in der Wärme oder durch Zusatz von schwefliger Säurelösung bewirkt werden.

Die Sulfide werden durch die S''-Ionen der Schwefelalkalien in Anionen, deren Alkalisalze löslich sind, übergeführt, während die geringe S''-Ionenkonzentration des

Schwefelwasserstoffes hierfür nicht genügt. Die Säuren und Salze, welche den sauerstoffhaltigen Verbindungen analog zusammengesetzt sind, werden als Sulfosäuren und Sulfosalze bezeichnet.

Die Addition von S''-Ionen ergiebt für die einzelnen Metalle folgende Anionen: SnS_3'' aus SnS_2, SbS_3''' aus Sb_2S_3, AsS_3''' aus As_2S_3, SbS_4''' aus Sb_2S_5.

Hierbei ist noch zu beachten, dass gelbes Schwefelammonium infolge seines Gehaltes an Polysulfiden ($(NH_4)_2S_2$ bis $(NH_4)_2S_5$) auch Zinnsulfür, SnS in Sulfid, SnS_2, und schliesslich in SnS_3'' verwandelt und dieses damit gelöst wird. In analoger Weise werden Sb_2S_3 und As_2S_3 in Sb_2S_5, As_2S_5 und SbS_4''', AsS_4''' übergeführt. Sämtliche Sulfosalze werden durch Säuren leicht in Schwefelmetall, freiwerdenden Schwefelwasserstoff und Alkali- oder Ammonsalz zerlegt:



$$(NH_4)_2SnS_3 + 2HCl = SnS_2 + 2NH_4Cl + H_2S.$$



$$SnS_3'' + 2H^{\cdot} = SnS_2 + H_2S.$$

Antimon.

a) Grosser Überschuss an Wasser spaltet Antimonsalze hydrolytisch unter Bildung von basischen Salzen (z. B. $Sb_4O_5Cl_2$, SbO_2Cl aus $SbCl_3$, $SbCl_5$). Weinsäure verhindert die Fällung, da das Metall in das Weinsäureanion eintritt (Antimonylweinsäure, CO.OH.CH.OH.CH.O.SbO.CO.OH).

b) Zink fällt aus Antimonlösungen ein schwarzes Pulver von metallischem Antimon:



$$2Sb^{\cdots} + 3Zn = 2Sb + 3Zn^{\cdot\cdot}.$$



$$2SbCl_3 + 3Zn = 2Sb + 3ZnCl_2.$$

Dieser Nachweis wird geführt, indem ein Tropfen der Lösung auf einem Platinblech mit Zink in Berührung gebracht wird. Der entstandene, schwarze Beschlag haftet fest. Der exakte Antimon-Nachweis, welcher auf der Bildung von Antimonwasserstoff, SbH_3, beruht, ist der völlig analogen Reaktion des Arsens nachzuarbeiten.

a. Dreiwertige Antimonionen.

a) Die OH'-Ionen einer Alkalilauge reagieren mit $Sb^{\cdot\cdot\cdot}$-Ionen unter Abscheidung eines weissen Niederschlages von $Sb(OH)_3$; letzteres löst sich im Überschuss des Alkalis, bildet also nach Abspaltung von $H^{\cdot}$-Ionen ein dreiwertiges Anion, SbO_3''', dasjenige der antimonigen Säure. In Ammoniak ist das Hydroxyd unlöslich, da die Salze von zwei so schwachen Ionen sofort hydrolysiert werden.

b) Silbernitratlösung wird in alkalischer Antimonoxydlösung unter Metallabscheidung reduziert; der Niederschlag wird ausgewaschen und mit Ammoniak (zum Auflösen von Silberoxyd) behandelt, wobei reines Silber zurückbleiben muss.

b. Fünfwertige Antimonionen.

Die fünfwertigen $Sb^{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}$-Ionen sind so schwache Kationen, dass Salze mit Anionen selbst in stark saurer Lösung nicht existenzfähig sind. Die Eigenschaften des fünfwertigen Antimon-Anions (SbO_4''') siehe später.

Zinn.

Zink entladet und fällt Zinnkationen als ein graues Pulver von metallischem Zinn. Der Niederschlag ist in Salzsäure löslich (Unterschied von Antimon) d. h. das Metall ionisiert sich unter Benutzung der Ladung von $H^{\cdot}$-ionen, welche hiernach als Wasserstoffgas entweichen:

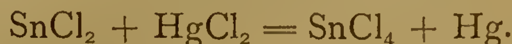


$$Sn + 2H^{\cdot} = Sn^{\cdot\cdot} + H_2.$$

a. Stannoionen.

a) Die OH'-Ionen einer Alkalilauge fällen Stannoionen als weisses Stannohydroxyd, $Sn(OH)_2$, aus, welches beim Aufkochen der Flüssigkeit in schwarzes Zinnoxydul, SnO, übergeht. Ein Überschuss an Alkali löst das Hydroxydul; Ammoniak hingegen ist ohne Einwirkung.

b) Quecksilberchlorid wird durch Stannosalze zu Quecksilberchlorür oder zu Hg-Metall reduziert:



$$SnCl_2 + HgCl_2 = SnCl_4 + Hg.$$



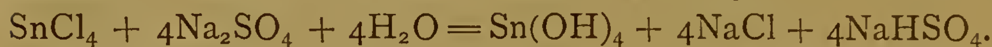
$$Sn^{\cdot\cdot} + Hg^{\cdot\cdot} = Sn^{\cdot\cdot\cdot\cdot} + Hg.$$

b. Stanniionen.

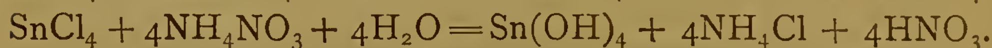
a) Die OH'-Ionen einer Kalilauge geben mit Stanniionen weisses Stannihydroxyd, $Sn(OH)_4$, welches im frischen Zustand im Überschuss löslich ist und als Säure, SnO_3'', nach Abspaltung von $H^{\cdot}$-Ionen und Wasser, fungiert.

Natronlauge fällt unlösliches Metastannat.

b) Natriumsulfatlösung (im Überschuss) oder Ammonnitrat fällen aus Stannisalzen infolge von Hydrolyse weisses α- oder β- (Metazinnsäure) Hydroxyd:



$$SnCl_4 + 4Na_2SO_4 + 4H_2O = Sn(OH)_4 + 4NaCl + 4NaHSO_4.$$



$$SnCl_4 + 4NH_4NO_3 + 4H_2O = Sn(OH)_4 + 4NH_4Cl + 4HNO_3.$$

c) Schwefelsäure dient zur Charakterisierung der salzsauren Lösung von α-Zinnsäure und einer solchen von β-Zinnsäure; denn Schwefelsäure erzeugt nur in der Lösung von β-Zinnsäure einen Niederschlag von Metazinnsulfat.

α-Zinnsäure ist die colloidale Lösung von Stannihydrat in Salzsäure; β-Zinnsäure erhält man durch Behandlung von Zinn mit Salpetersäure, Abgiessen der Säure nach vollendeter Einwirkung und durch Aufnehmen des Rückstandes in Wasser.

Arsen.

a) Im Glühröhrchen erhitzt, sublimieren die Arsenverbindungen. Soda verändert das Sublimat anscheinend nicht. (Unterschied von Quecksilber.) Wird die Probe mit Kohle oder Cyankalium erhitzt, so bildet sich ein Spiegel von metallischem Arsen:



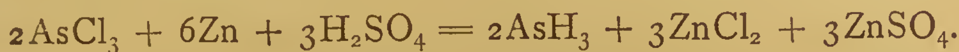
$$As_2O_3 + 3C = 2As + 3CO.$$



$$As_2O_3 + 3KCN = 2As + 3KCNO.$$

b) Auf Kohle in der Reduktionsflamme erhitzt, verbrennt Arsen unter Verbreitung eines Knoblauchgeruches zu arseniger Säure.

c) Durch Eintragen einer löslichen Arsenverbindung in ein Reduktionsgemisch von Zink und Schwefelsäure erhält man Arsenwasserstoff:



$$2AsCl_3 + 6Zn + 3H_2SO_4 = 2AsH_3 + 3ZnCl_2 + 3ZnSO_4.$$



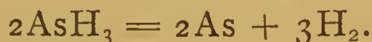
$$As^{\cdot\cdot\cdot} + 3H^{\cdot} + 3Zn = AsH_3 + 3Zn^{\cdot\cdot}.$$

1) Arsenwasserstoff verbrennt an der Luft zu arseniger Säure und Wasser:



$$2AsH_3 + 6O = As_2O_3 + 3H_2O.$$

Wird das Gas hingegen durch ein erhitztes Rohr geleitet, so tritt Dissociation in Arsen und Wasserstoff ein. Das metallische Arsen setzt sich als ein spiegelnder Belag an den kälteren Teilen der Röhre ab. E = 1:200 000.



$$2AsH_3 = 2As + 3H_2.$$

Dieser Metallspiegel wird auch erhalten, wenn der mit Wasserstoff gemengte Arsenwasserstoff entzündet und in der bläulichen Flamme durch einen kalten Gegenstand (z. B. eine Porzellanschale) eine Temperaturerniedrigung hervorgerufen wird. Die Verbrennung ist alsdann unvollständig und die Schale überzieht sich sogleich mit metallischem Arsen:



$$2AsH_3 + 3O = 2As + 3H_2O.$$

Arsenwasserstoff ist ein giftiges Gas, worauf bei dem Arbeiten besonders Rücksicht zu nehmen ist.

Die exakte Ausführung der Versuche wird in einem Marsh-Apparate vorgenommen. Hierbei dient eine Woulf'sche Flasche zur Wasserstoffentwicklung aus Zink und Schwefelsäure. Das entweichende Gas wird in Kugelröhren mit Natronkalk getrocknet und durchströmt alsdann das mehrfach ausgezogene Glasrohr, dessen einzelne weite Teile erhitzt werden. Hat der Wasserstoff für sich allein keine Arsenreaktion gegeben, so wird die zu prüfende Lösung durch einen Tropftrichter zugesetzt. (NB. Man entzünde

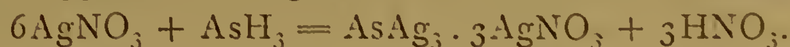
den Wasserstoff *nur*, nachdem alle Luft aus dem Apparat verdrängt ist; das Gas wird probeweise in einem Reagensglas unter Wasser aufgefangen und dann entzündet. Sobald die Probe ruhig abbrennt, kann man auch das entweichende Gas entzünden. Prüfung des Arsenbeschlages; Unterschied vom Antimonspiegel:

Unterchlorigsaures Natron löst Arsen leicht zu Natriumarsenit; Antimon bleibt unverändert.

Wird der Beschlag in wenig Salpetersäure gelöst, so fällt alsdann

Schwefelwasserstoff: Arsen als gelbes Sulfür,
Antimon als orangefarbiges Sulfür.

2) Arsenwasserstoff fällt aus Silbernitratlösung eine gelbe Doppelverbindung von Arsensilber und Silbernitrat:



$$6AgNO_3 + AsH_3 = AsAg_3 . 3AgNO_3 + 3HNO_3.$$

Zink und verdünnte Schwefelsäure werden in ein Reagensrohr gegeben, alsdann wird die zu prüfende Lösung eingetragen. In mittlerer Höhe des Glases ist etwas Watte eingeschoben, welche ein Verspritzen der Lösung nach oben verhindert. Die Öffnung des Probierglases wird mit Filtrierpapier bedeckt, das einen Tropfen konzentrierte Silberlösung (1:1) enthält. E = 0,001 mgr arsenige Säure. Ist in der zu untersuchenden Flüssigkeit schweflige Säure oder Schwefelwasserstoff zugegen, so wird ein Tropfen Jodlösung (in Jodkalium) zugesetzt, um die beiden Säuren zu Schwefelsäure zu oxydieren.

a. Dreiwertige Arsenionen.

a) Schwefelwasserstoff fällt direkt in der Kälte das Sulfür.

b) Ammoniakalische Silberlösung wird in der Siedehitze durch arsenige Säure zu Silber reduziert.

b. Fünfwertige Arsenionen.

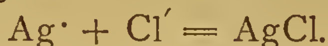
Die fünfwertigen Arsenionen sind äusserst schwache Kationen und, dem Antimon ähnlich, bildet das fünfwertige Arsen starke Anionen.

Anhang.

Silber.

a) OH'-Ionen fällen $Ag^{\cdot}$-Ionen als graubraunes Silberoxyd, Ag_2O, welches durch Ammoniak als komplexe Silber-Ammoniak-Kationen $[Ag_2 . 3NH_3]^{\cdot\cdot}$ in Lösung gebracht wird.

b) Cl'-Ionen (aber nicht freies Cl) bilden mit Silberionen einen weissen, käsigen, im Lichte schnell sich bräunenden Niederschlag von Chlorsilber: $E = 1:24\,000$.



$$Ag^{\cdot} + Cl' = AgCl.$$

Ammoniak löst den Niederschlag zu komplexen Silber-Ammoniak-Kationen; aus dieser Lösung wird er durch Salpetersäure wieder gefällt.

c) S''-Ionen des Schwefelwasserstoffes fällen aus Silberlösungen schwarzes Sulfid, Ag_2S, welches in kochender Salpetersäure löslich ist. $E = 1:35\,000$.

d) CrO_4''-Ionen bilden mit Silberionen braunrotes Silberchromat, Ag_2CrO_4.

Die Nichtmetalle.

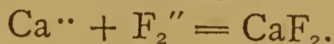
Reaktionen der Anionen.

Die Halogene.

A. Fluor.

HF_2'-, F_2''-Anionen, Flusssäure, H_2F_2.

a) Calciumionen (z. B. Chlorcalciumlösung) bilden mit Fluoranionen weisses, gallertartiges Fluorcalcium:



$$Ca^{\cdot\cdot} + F_2'' = CaF_2.$$

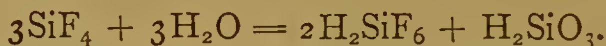
b) Konzentrierte Schwefelsäure treibt aus festen Fluoriden Fluorwasserstoffgas, welches Glas ätzt, aus. Zum

exakten Nachweis wird die Probe mit Schwefelsäure im Platintiegel schwach erwärmt; der Tiegel ist hierbei mit einem Uhrglas, welches einen Wachsüberzug trägt, bedeckt. In das Wachs sind Schriftzüge eingegraben und das Uhrglas wird von oben durch etwas Eis kalt gehalten. Die Dämpfe von Fluorwasserstoff verändern, d. h. ätzen die freie Glasoberfläche unter Bildung von Fluorsilicium, SiF_4:



$$SiO_2 + 4HF = SiF_4 + 2H_2O.$$

Kieselsäure-haltige Fluoride entwickeln, mit Schwefelsäure erhitzt, direkt Fluorsilicium, zu dessen Nachweis man das Gas durch eine feuchte Glasröhre leitet; es findet alsdann Zersetzung in Kieselsäure und Kieselfluorwasserstoff statt:



$$3SiF_4 + 3H_2O = 2H_2SiF_6 + H_2SiO_3.$$

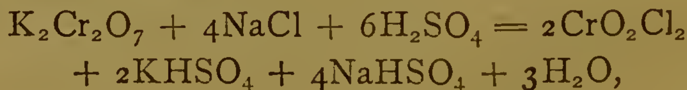
Für den Nachweis geringer Mengen von Flusssäure wird daher die Zersetzung in einem kleinen Glaskölbchen vorgenommen.

B. Chlor.

1. Cl′-Anionen, Salzsäure, HCl.

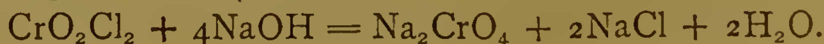
a) Silberionen (Lösung von salpetersaurem Silber) reagieren mit Cl′-Anionen unter Abscheidung eines weissen, käsigen Niederschlages von Chlorsilber AgCl, der in Ammoniak, Cyankalium und Natriumthiosulfat löslich ist.

b) Wird ein Gemisch von trockenem Chlormetall und Kaliumbichromat mit konz. Schwefelsäure in einem Fraktionskölbchen erhitzt, so destillieren braunrote Dämpfe von Chlorchromsäure über,



$$K_2Cr_2O_7 + 4NaCl + 6H_2SO_4 = 2CrO_2Cl_2$$
$$+ 2KHSO_4 + 4NaHSO_4 + 3H_2O,$$

welche eine Vorlage von verdünnter Natronlauge gelb färben (Bildung von CrO_4''-Ionen):



$$CrO_2Cl_2 + 4NaOH = Na_2CrO_4 + 2NaCl + 2H_2O.$$

2. ClO′-Anionen, Unterchlorige Säure, HOCl.

a) Silberlösung fällt aus Hypochloritlösungen Chlorsilber, während ein höher oxydiertes Produkt, Silberchlorat, in Lösung geht. Die Umsetzung vollzieht sich nach folgenden Mengenverhältnissen:



$$3AgNO_3 + 3NaOCl = 2AgCl + AgClO_3 + 3NaNO_3.$$

Blei- (ebenso Mangan-)salze werden von alkalischen Hypochloritlösungen oxydiert und scheiden braune Niederschläge von Bleisuperoxyd resp. Mangansuperoxydhydrat ab.

b) Säuren (H˙-Ionen) entwickeln aus Hypochloriten gasförmiges Chlor:



$$2ClO' + 4H^{\cdot} = Cl_2 + 2H_2O.$$

c) Jodkaliumstärkelösung bewirkt in Hypochloritlösung eine Blaufärbung.

d) Metallisches Quecksilber bildet beim Schütteln mit Hypochloritlösung Quecksilberoxyd:



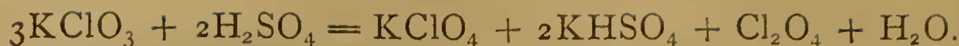
$$Hg + NaOCl = HgO + NaCl.$$

Freie unterchlorige Säure giebt Quecksilberoxychlorid (dunkelbraun bis schwarz), hingegen löst freies Chlor das Quecksilber zu Chlorid. — Ein Gemisch von unterchloriger Säure und Chlor kann hiernach getrennt werden; in der wässerigen Lösung muss Quecksilberchlorid sein und dem Rückstand wird Salzsäure das Quecksilberoxyd als Chlorid entziehen.

3. ClO_3'-Anionen, Chlorsäure, $HClO_3$.

a) Silberlösung erzeugt in Chloratlösungen keinen Niederschlag (Chlorsäure als starke Säure bildet nur lösliche Salze); nach Zusatz von schwefliger Säure und verdünnter Salpetersäure fällt, infolge von Reduktion, Chlorsilber aus. (Nachweis neben Chloriden.)

b) Übergiesst man festes Chlorat mit konz. Schwefelsäure, so entweicht Chlortetroxyd. (Vorsicht! nur in kleinen Mengen ausführen.)



$$3KClO_3 + 2H_2SO_4 = KClO_4 + 2KHSO_4 + Cl_2O_4 + H_2O.$$

c) Brucin und Phenol erzeugen die gleichen Färbungen wie bei Salpetersäure (siehe diese).

C. Brom.

Br'-Anionen, Bromwasserstoff, HBr.

a) Silberionen bilden mit Br'-Ionen gelblich-weisses Bromsilber, AgBr, welches in Ammoniak schwer löslich ist.

b) Die Destillation der Bromide mit Kaliumbichromat und Schwefelsäure giebt freies Brom, welches mit den OH'-Ionen einer Natronlauge unter Entfärbung Br'- und BrO'-Anionen bildet:



$$Br_2 + 2OH' = Br' + BrO' + H_2O.$$

c) Konz. Schwefelsäure bewirkt bei trockenen Bromiden ein Aufschäumen; alsdann entweichen Bromdämpfe und schweflige Säure.

d) Chlorwasser scheidet aus Bromidlösungen Brom ab, indem unter Entladung der Br'-Anionen Cl'-Ionen entstehen:



$$2Br' + Cl_2 = 2Cl' + Br_2.$$

Schüttelt man die Flüssigkeit mit Schwefelkohlenstoff oder Chloroform, so werden letztere gelb bis rot gefärbt. E = 1 : 30 000.

Überschüssiges Chlorwasser wirkt entfärbend unter Bildung von Chlorbrom, $BrCl_5$, oder Bromsäure.

D. Jod.

J'-Anionen, Jodwasserstoff, HJ.

a) Die Einwirkung von J'- auf Ag·-Ionen giebt amorphes, gelbes Jodsilber, AgJ, welches in Ammoniak unlöslich ist.

b) Die Destillation mit Kaliumbichromat und Schwefelsäure verläuft analog derjenigen der Bromide.

c) Chlorwasser macht Jod frei, welches Schwefelkohlenstoff violett, Chloroform rot färbt. Überschüssiges Chlorwasser wirkt entfärbend.

d) Salpetrige Säure (Kaliumnitrit und verd. Schwefelsäure) scheidet Jod aus seinen Lösungen ab, welches durch Aufnehmen in Schwefelkohlenstoff oder durch Färbung von Stärkelösung auch in äusserst geringen Mengen nachgewiesen werden kann.

Schwefel.

1. S''-, SH'-Anionen, Schwefelwasserstoff, H_2S.

a) Bleiionen vereinigen sich mit S''-Anionen zu unlöslichem, schwarzen Bleisulfid, PbS. E = 1 : 100 000.

Zum Nachweis von Schwefelwasserstoffgas dienen Streifen von Filtrierpapier, welche mit alkalischer Bleilösung getränkt sind.

b) Nitroprussidnatriumlösung wird durch lösliche Sulfide (in neutraler oder alkalischer Lösung) intensiv purpurrot gefärbt. Freier Schwefelwasserstoff reagiert daher nicht.

c) Zinksulfatlösung fällt aus neutralen Sulfidlösungen weisses Schwefelzink.

d) Durch Schmelzen mit Soda und Salpeter werden die Sulfide in Sulfate verwandelt.

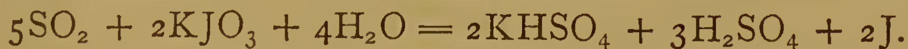
e) Die gelben Anionen der Polysulfide S_2 bis S_5 werden durch $H^{\cdot}$-Ionen (Säuren) abgebaut:



$$S_2'' + 2H^{\cdot} = H_2S + S.$$

2. HSO_3'-, SO_3''-Anionen, Schweflige Säure, H_2SO_3.

a) Gasförmige schweflige Säure wird mit angefeuchteten Papier-Streifen, welche mit jodsaurem Kalium und Stärke (2 gr Stärke, 100 gr Wasser, 0,2 gr Kaliumjodat) oder mit Eisenchlorid und Ferricyankalium getränkt sind, nachgewiesen. Es tritt Blaufärbung des Papieres ein:



$$5SO_2 + 2KJO_3 + 4H_2O = 2KHSO_4 + 3H_2SO_4 + 2J.$$

Ein Überschuss an schwefliger Säure entfärbt das Papier wieder, indem das ausgeschiedene Jod zu Jodwasserstoff reduziert wird:



$$2J + SO_2 + 2H_2O = 2HJ + H_2SO_4.$$

Die andere Blaufärbung besteht aus Turnbull's Blau. Schweflige Säure übt also eine reduzierende Wirkung aus.

b) Zinkvitriollösung (ca. 5 ccm) mit einigen Tropfen Nitroprussidnatriumlösung versetzt, giebt beim Eintragen der schwach essigsauren Sulfitlösung einen roten Niederschlag oder eine rote Färbung. Bei sehr kleinen Mengen schwefliger Säure kommt die Färbung erst nach Zusatz einiger Tropfen Ferrocyankalium zum Vorschein (Unterschied von unterschwefliger Säure).

c) Zinkvitriol allein bewirkt in verdünnten Sulfitlösungen keine Fällung (Unterschied von Sulfiden).

d) Säuren machen aus Sulfiten schweflige Säure frei, welche leicht am Geruch zu erkennen ist:



$$SO_3'' + 2H^{\cdot} = SO_2 + H_2O.$$

e) Sehr geringe Mengen schwefliger Säure werden nachgewiesen, indem man die Probe in einen kleinen Kolben einträgt, in welchem Wasserstoff aus Zink und Salzsäure bereits entwickelt wird. Das entweichende Gas prüft man mit Bleipapier auf Schwefelwasserstoff (Schwarzfärbung).

3. HSO_4'-, SO_4''-Anionen, Schwefelsäure, H_2SO_4.

a) Baryumionen vereinigen sich mit SO_4''-Anionen zu Baryumsulfat, $BaSO_4$, welches in Wasser und Säuren unlöslich ist.

b) Bleiionen bringen SO_4''-Anionen zur Fällung als Bleisulfat, $PbSO_4$, welches in basisch weinsaurem Ammon löslich ist (Unterschied von Kieselfluorwasserstoffsäure).

c) Durch Glühen der Sulfate mit Soda auf Kohle (Reduktionsflamme) wird eine gelbe Schmelze von Schwefelnatrium, Na_2S, erhalten:



$$Na_2SO_4 + 4C = Na_2S + 4CO.$$

Die Schlacke wird auf ein Silberblech gebracht und mit etwas Wasser versetzt. Es entsteht durch Hydrolyse

des Sulfides ein schwarzer Fleck von Schwefelsilber. (Heparreaktion.)

d) Freie Schwefelsäure wird nachgewiesen, indem man die zu untersuchende Probe mit etwas Zucker bei 100° eintrocknet, wobei ein schwarzer Rückstand bleibt.

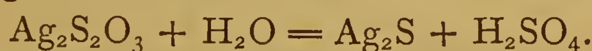
4. S_2O_3''-Anionen, Thioschwefelsäure (Unterschweflige Säure), $H_2S_2O_3$.

a) Säuren entwickeln aus Thiosulfatlösungen schweflige Säure unter Abscheidung von Schwefel.

b) Eisenchlorid färbt die Lösung rotviolett.

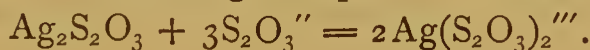
c) Durch Reduktion mit Aluminium und Natronlauge erhält man Alkalisulfid (a—c, Unterschied von schwefliger Säure).

d) Eine Silberlösung im Überschuss zugesetzt, fällt S_2O_3''-Anionen als weisses Thiosulfat, $Ag_2S_2O_3$, welches sich unter Bildung von Schwefelsilber schnell schwärzt:



$$Ag_2S_2O_3 + H_2O = Ag_2S + H_2SO_4.$$

Überschüssiges Thiosulfat löst den ursprünglichen Niederschlag unter Bildung komplexer Anionen $Ag(S_2O_3)_2'''$:



$$Ag_2S_2O_3 + 3S_2O_3'' = 2Ag(S_2O_3)_2'''.$$

Bor.

BO_3'''-, B_4O_7''-Anionen, Borsäure, Tetraborsäure, H_3BO_3, $H_2B_4O_7$.

a) Säuren fällen nur aus konzentrierten Lösungen die freie Borsäure als weissen, krystallinischen Niederschlag. Wasser nimmt bei 20° 4%, bei 100° 33% Borsäure auf. Die wässerige Lösung bräunt Curcumapapier; wird dieses getrocknet und hierauf mit Natronlauge betupft, so färbt es sich blaugrün (sehr empfindliche Reaktion).

b) Spuren von Borsäure (in Pflanzenaschen, Nahrungsmitteln) lassen sich erkennen, wenn die Probe in einem Kölbchen mit Methylalkohol und konz. Schwefelsäure durch

mässiges Erwärmen abdestilliert wird. Das Destillat, $B(OCH_3)_3$, wird in Ammoniumcarbonat aufgefangen, die Flüssigkeit dann verdampft, der Rückstand nach a) geprüft.

Das Gemisch kann auch direkt in einem Porzellanschälchen entzündet werden. Der Ester brennt mit intensiv grüner Flamme.

c) Borsäure und ihre Salze färben die Flamme grün. Spuren werden durch Vermischen der Substanz mit 4 T. Kaliumbisulfat und 1 T. Flussspat und Eintragen in die Flamme mittels eines Platindrahtes sichtbar gemacht. Alsdann entsteht eine Färbung durch Fluorbor.

Das Spektrum weist als charakteristische Linien 3 grüne Bänder: 548,1 (α), 519,3 (β), 491,2 (γ) auf.

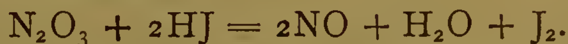
Stickstoff.

1. NO_2'-Anionen, Salpetrige Säure, HNO_2.

a) $Ag^{\cdot}$-Ionen geben mit NO_2'-Anionen weisses Silbernitrit, das in viel Wasser löslich ist. Die übrigen Nitrite sind wasserlöslich; schwer löslich ist aber das Doppelsalz salpetrigsaures Kobaltoxydkalium.

b) Essigsäure entwickelt aus Nitriten salpetrige Säure (Unterschied von Salpetersäure).

c) Mit Jodkaliumstärkelösung geben Nitrite (nach dem Ansäuern) oder freie salpetrige Säure direkt eine blaue Färbung von Jodstärke:



$$N_2O_3 + 2HJ = 2NO + H_2O + J_2.$$

Man prüfe vorher die KJ-Stärkelösung, ob sie nicht infolge eines Gehaltes an Jodsäure die Blaufärbung beim Ansäuern giebt:



$$HJO_3 + 5HJ = 6J + 3H_2O.$$

d) Versetzt man eine Nitritlösung mit einer farblosen Auflösung von Sulfanilsäure und α-Naphtylamin in Essigsäure, so entsteht ein roter Niederschlag oder eine rote

Färbung. (Äusserst empfindliche Reaktion.) Der Niederschlag besteht aus α-Naphtylaminazobenzolsulfosäure.

2. NO_3'-Anionen, Salpetersäure, HNO_3.

a) Überschichtet man ein kaltes Gemisch von Nitratlösung und konz. Schwefelsäure mit Eisenvitriollösung, so bildet sich an der Berührungsstelle ein brauner Ring. Die Ferroionen werden zu Ferriionen oxydiert, und das hierbei entstandene Stickoxyd wird von den überschüssigen Ferroionen zu komplexen Kationen von brauner Farbe gelöst.

b) Jodkaliumstärkelösung wird von verdünnter, reiner Säure oder angesäuerten Nitratlösungen nicht blau gefärbt. (Unterschied von salpetriger Säure.) Zusatz von Zinkstaub bewirkt Reduktion und Blaufärbung.

c) Trägt man einige Tropfen Nitrat- oder Säurelösung in eine Lösung von Brucin in konz. Schwefelsäure ein, so färbt sich die Flüssigkeit rotgelb bis intensiv rot.

d) Verdünnte Phenolschwefelsäurelösung wird in gleicher Weise gefärbt. Beide Reaktionen sind äusserst empfindlich.

Phosphor.

PO_4'''-Anionen, Phosphorsäure, H_3PO_4.

a) Magnesiumsulfat fällt aus der mit Chlorammonium und Ammoniak versetzten Phosphorsäurelösung weisses, krystallinisches Ammonium-Magnesiumphosphat, $MgNH_4PO_4 . 6H_2O$:



$$Mg^{\cdot\cdot} + NH_4^{\cdot} + PO_4''' = MgNH_4PO_4.$$

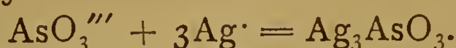
b) Ammoniummolybdat fällt aus der, mit Salpetersäure versetzten Probe in gelinder Wärme einen gelben Niederschlag von Ammoniummolybdophosphat, $(NH_4)_3PO_4 . 12MoO_3$. E = 0,00002 gr.

c) Eiweiss wird nur durch Metaphosphorsäure, HPO_3, zum Koagulieren gebracht. (Unterschied von 3-basischer Phosphorsäure.)

Arsen.

1. AsO_3'''-Anionen, Arsenige Säure, H_3AsO_3.

Silberionen bilden mit AsO_3'''-Anionen gelbes Silberarsenit, Ag_3AsO_3:



$$AsO_3''' + 3Ag^{\cdot} = Ag_3AsO_3.$$

Die lösende Wirkung von $H^{\cdot}$-Ionen (freier Säure) ist durch Zusatz von Ammoniak aufzuheben, ohne jedoch durch einen Überschuss eine Bildung von komplexen Silber-Ammoniak-Kationen herbeizuführen.

2. AsO_4'''-Anionen, Arsensäure, H_3AsO_4.

a) Magnesiamischung fällt aus Arsensäurelösungen weisses, krystallinisches Ammonium-Magnesiumarsenat, $MgNH_4AsO_4$. Die Ausfällung ist durch Rühren zu beschleunigen. — Das analoge Arsenit ist wasserlöslich.

b) Silberionen bilden mit dem Anion rotbraunes Silberarsenat, Ag_3AsO_4.

Antimon.

Sb_2O_7''''-Anionen, Pyroantimonsäure, $H_4Sb_2O_7$.

a) Natriumionen fällen $H_2Sb_2O_7''$-Anionen als weisses $Na_2H_2Sb_2O_7$.

b) Antimonpentoxydlösungen geben beim Aufkochen mit Salzsäure und Jodkalium eine Abscheidung von Jod. (E = 1 : 633 000; Nachweis für Sb.)

Kohlenstoff.

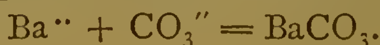
1. HCO_3'-, CO_3''-Anionen, Kohlensäure, H_2CO_3.

a) $H^{\cdot}$-Ionen (Säuren) führen CO_3''-Anionen leicht in Kohlensäuregas (Aufschäumen der Lösung) über:



$$CO_3'' + 2H^{\cdot} = CO_2 + H_2O,$$

welches Barytwasser in einer Vorlage oder an einem Glasstab unter Bildung von Baryumcarbonat trübt:



$$Ba^{\cdot\cdot} + CO_3'' = BaCO_3.$$

b) Chlorbleilösung giebt auch bei grosser Verdünnung einen milchigen, weissen Niederschlag von $PbCO_3$. Essigsäure löst diesen. (Unterschied von $PbSO_4$.)

Freie Kohlensäure beeinträchtigt die Reaktion.

c) Salpetersaures Silber fällt weisses Carbonat, welches beim Kochen gelblich gefärbt wird.

d) Freie Kohlensäure wird neben Bicarbonaten durch Zusatz von Rosolsäurelösung (1 T. Rosolsäure in 500 T. Alkohol [von 60%] mit Barytwasser bis zur beginnenden rötlichen Färbung versetzt) nachgewiesen. 0,5 ccm der Rosolsäurelösung werden in diesem Falle durch die kohlensäurehaltige Flüssigkeit (z. B. bis ca. 50 ccm) entfärbt, während Bicarbonate rot färben.

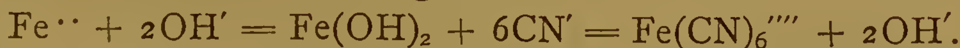
2. CN′-Anionen, Blausäure, HCN.

a) Silberionen bilden mit CN′-Anionen weisses Cyansilber, das in Cyanalkali oder Ammoniak in Form komplexer Kationen löslich ist, $Ag(CN)_2^{\cdot}$.

Cyansilber (AgCN) und Cyanquecksilber entwickeln beim Erhitzen im Glühröhrchen Cyangas, welches mit pfirsichroter Flamme brennt.

b) Erwärmt man Cyanidlösung mit Natronlauge und Lösungen von Ferrosulfat und Ferrichlorid und säuert dann mit Salzsäure an, so bleibt ein blauer Niederschlag (Berliner Blau) ungelöst, während eine grüne bis braune Fällung in Lösung geht. E = 1 : 50000.

Die Reaktion beruht auf der Bildung von Ferrocyananionen, $Fe(CN)_6''''$, aus Ferro- und Cyanionen, welche mit Ferriionen Berliner Blau geben:



$$Fe^{\cdot\cdot} + 2OH' = Fe(OH)_2 + 6CN' = Fe(CN)_6'''' + 2OH'.$$

c) Wird Cyanid- oder Blausäurelösung mit wenig Kalilauge und gelbem Schwefelammonium versetzt und auf dem Wasserbad zur Trockne verdampft, so bleibt Rhodankalium zurück. Den Rückstand nimmt man in wenig Wasser und Salzsäure auf und fügt einige Tropfen Eisenchlorid

hinzu. Die intensiv rote Färbung der Lösung rührt von Ferrirhodanid, $Fe(CNS)_3$, her. E = 1 : 4000 000.

Bei unlöslichen Cyaniden wird die Reaktion in folgender Weise ausgeführt:

Natriumthiosulfat wird am Öhr eines Platindrahtes in einer Weingeistflamme erhitzt, bis das Krystallwasser entwichen ist und die Masse sich aufbläht; dann bringt man etwas Substanz hinein und erhitzt, bis der Schwefel anzubrennen beginnt. Hierauf taucht man den Draht in eine verdünnte salzsaure Lösung von Eisenchlorid. (Nachweis von Cyansilber neben AgCl, AgBr, AgJ.)

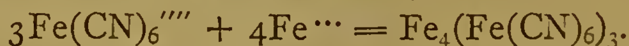
3. CNS'-Anionen, Rhodanwasserstoffsäure, HCNS.

a) Ferriionen bilden mit diesen Anionen ein blutrotes wasserlösliches Rhodanid, $Fe(CNS)_3$. Die Färbung ist beständig gegen Salzsäure.

b) Beim Eintragen von Rhodanlösung in eine Wasserstoff entwickelnde Flüssigkeit entweicht Schwefelwasserstoff.

4. $Fe(CN)_6''''$-Anionen, Ferrocyanwasserstoffsäure, $H_4Fe(CN)_6$.

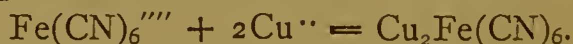
a) Ferroionen geben mit diesen Anionen weisse, an der Luft sich rasch zu Berliner Blau oxydierende Niederschläge. Ferriionen fällen den charakteristischen, blauen Niederschlag von Ferriferrocyanid (Berliner Blau):



$$3Fe(CN)_6'''' + 4Fe^{\cdots} = Fe_4(Fe(CN)_6)_3.$$

Äusserst geringe Mengen der Säure geben hierbei nur eine Grünfärbung; aus der Lösung setzt sich aber allmählich der blaue Niederschlag ab.

Kupferionen scheiden diese Anionen als rotbraunes Ferrocyankupfer ab:



$$Fe(CN)_6'''' + 2Cu^{\cdot\cdot} = Cu_2Fe(CN)_6.$$

E = 1 : 250 000.

b) Verdünnte Schwefelsäure entwickelt beim Erwärmen Blausäure (Vorsicht!), konz. Schwefelsäure zersetzt alle Ferro-

cyanverbindungen unter Bildung von Sulfaten und Entwicklung von Kohlenoxydgas.

5. $Fe(CN)_6'''$-Anionen, Ferricyanwasserstoffsäure, $H_3Fe(CN)_6$.

a) Ferroionen bilden mit $Fe(CN)_6'''$-Ionen tiefblaues Ferroferricyanid (Turnbull's Blau):



$$2Fe(CN)_6''' + 3Fe^{\cdot\cdot} = Fe_3(Fe(CN)_6)_2.$$

Ferriionen erzeugen nur eine dunkelbraune Färbung. Kupfersalze fällen grüngelbes Ferricyankupfer.

b) Alkalische Lösung von Ferricyanwasserstoffsäure ist ein mildes Oxydationsmittel; sie scheidet z. B.

aus alkalischer Bleilösung in der Wärme Bleisuperoxyd ab:



$$PbO_2'' + 2Fe(CN)_6''' = PbO_2 + 2Fe(CN)_6''''.$$

Alkalische Chromoxydlösung wird in Alkalichromat verwandelt.

Silicium.

SiO_3''-Anionen, Kieselsäure, H_2SiO_3, und kondensierte Säuren.

a) Säuren fällen aus wasserlöslichen Silikaten eine Gallerte von Kieselsäure; Ammonsalze erzeugen den gleichen Niederschlag:



$$SiO_3'' + 2H^{\cdot} = H_2SiO_3;\ SiO_3'' + 2NH_4^{\cdot} = H_2SiO_3 + 2NH_3.$$

Die Gallerte wird beim Abdampfen der Lösung zur völligen Staubtrockne in ein völlig unlösliches, wasserärmeres Produkt und folglich in kondensierte Säuren übergeführt.

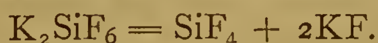
b) Durch Flusssäure kann aus Silikaten die Kieselsäure als gasförmiges Fluorsilicium, SiF_4, völlig entfernt werden; es hinterbleiben Fluormetalle. Chemisch reine Kieselsäure muss dabei ohne Rückstand verdampfen.

c) Silberionen fällen die Anionen als gelbes Silikat.

SiF_6''-Anionen, Kieselfluorwasserstoffsäure, H_2SiF_6.

a) $K^{\cdot}$-Ionen vereinigen sich mit SiF_6''-Ionen zu unlöslichem gelatinösen Kieselfluorkalium, K_2SiF_6.

b) Beim Erhitzen der Salze für sich oder mit konz. Schwefelsäure entweicht Fluorsilicium und Fluorwasserstoff; der Rückstand ist Fluormetall bezw. schwefelsaures Salz:



$$K_2SiF_6 = SiF_4 + 2KF.$$



$$K_2SiF_6 + H_2SO_4 = SiF_4 + 2HF + K_2SO_4.$$

Mangan.

MnO_4''-, MnO_4'-Anionen; Mangansäure, H_2MnO_4; Übermangansäure, $HMnO_4$.

a) Die zweiwertigen MnO_4''-Ionen sind grün, während die einwertigen MnO_4'-Ionen violett-rot gefärbt sind.

b) Reduktionsmittel (z. B. H_2S, $Fe^{\cdot\cdot}$-Ionen) führen beide Anionen in $Mn^{\cdot\cdot}$-Ionen über. (Siehe Ferroionen.)

Chrom.

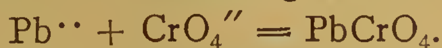
CrO_4''-, Cr_2O_7''-Anionen; Chromsäure, H_2CrO_4; Dichromsäure, $H_2Cr_2O_7$.

a) Die Chromationen sind gelb, die stärkeren Dichromationen sind rot.

b) Salzsäure, Schwefelwasserstoff, Zinnchlorür, Alkohol und Salzsäure, etc. reduzieren in der Wärme Chromsäure und ihre Salze und verwandeln so Chromsäureionen in $Cr^{\cdot\cdot\cdot}$-Ionen, welche an der auftretenden reinen Grünfärbung zu erkennen sind.

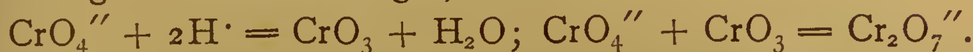
c) Cr_2O_7''-Ionen werden bei Fällungsreaktionen meist in CrO_4''-Ionen und CrO_3 getrennt, da erstere (CrO_4'') schwerer lösliche Verbindungen bilden. Aus CrO_3 bilden sich unter Zuhilfenahme von Wasser ebenfalls CrO_4-Ionen, welche dann als solche gleichfalls einen Niederschlag geben.

Baryum- und Bleiionen fällen Chromationen als gelben, Silberionen als roten Niederschlag aus:



$$Pb^{\cdot\cdot} + CrO_4'' = PbCrO_4.$$

Hingegen werden Chromate und CrO_4''-Ionen durch Säuren in Cr_2O_7''-Ionen verwandelt. (Bei Chromaten unter Lösung des Niederschlages):



$$CrO_4'' + 2H^{\cdot} = CrO_3 + H_2O; \; CrO_4'' + CrO_3 = Cr_2O_7''.$$

d) Überschichtet man einige Tropfen der zu untersuchenden Lösung mit einer verdünnten, sauren Lösung von Wasserstoffsuperoxyd (6—8 ccm) und etwas Äther (0,5 ccm), so färbt sich die Superoxydschicht blau durch Überchromsäure (Cr_2O_7). Schüttelt man nun die Mischung durch, so geht die Färbung vollständig in den Äther. E = 1 : 40 000.

e) Guajakharztinktur lässt durch Blaufärbung noch Spuren von Chromsäure erkennen. — Zur Bereitung der Tinktur löse man 1 T. Harz in 100 T. Alkohol von 60%.

Organische Säuren.

$CH_3.CO.O'$-Anionen, Essigsäure, $CH_3.CO.OH$.

a) Verdünnte Schwefelsäure macht aus Acetaten Essigsäure, die durch ihren charakteristischen Geruch kenntlich ist, frei. Essigsäure lässt sich mit Wasserdämpfen abdestillieren.

Beim Erwärmen von Acetaten oder Essigsäure mit Alkohol und Schwefelsäure tritt ein charakteristischer Geruch nach Essigäther auf:

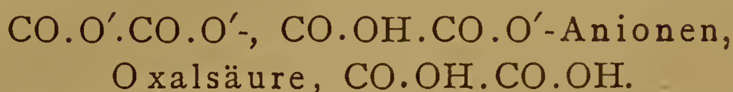


$$CH_3.CO.OH + C_2H_5.OH = CH_3.CO.OC_2H_5 + H_2O.$$

b) Eisenchlorid färbt neutrale Lösungen von Acetaten blutrot (Ferriacetat). Auf Zusatz von Salzsäure verschwindet die Färbung infolge eintretender Ionisierung. (Unterschied von Rhodaneisen.)

Ammoniak fällt aus der ersteren Lösung alles Eisen. (Unterschied von Weinsäure, Citronensäure.)

Beim Kochen der verdünnten Lösung wird infolge Hydrolyse ein basisches Salz abgeschieden.



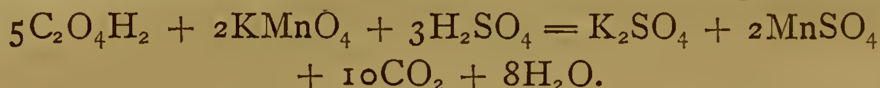
CO.O'.CO.O'-, CO.OH.CO.O'-Anionen, Oxalsäure, CO.OH.CO.OH.

a) Konzentrierte Schwefelsäure zerlegt Oxalsäure unter Wasserentziehung in Kohlensäure und Kohlenoxyd. Letzteres brennt mit blauer Flamme.



$$CO.OH.CO.OH = CO_2 + CO + H_2O.$$

b) Die mit verdünnter Schwefelsäure versetzte Oxalatlösung reduziert in der Wärme Kaliumpermanganatlösung:



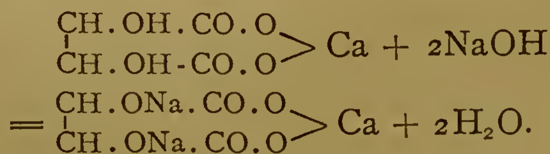
$$5C_2O_4H_2 + 2KMnO_4 + 3H_2SO_4 = K_2SO_4 + 2MnSO_4 + 10CO_2 + 8H_2O.$$

c) Calciumionen vereinigen sich mit Oxalationen zu weissem Calciumoxalat, CaC_2O_4, das in Salzsäure und Salpetersäure löslich, in Essigsäure unlöslich ist.



$HC_4H_4O_6'$-, $C_4H_4O_6''$-Anionen, Weinsäure, $H_2C_4H_4O_6$.

a) Calciumionen fällen Weinsäureionen als weisses, weinsaures Calcium, das in Essigsäure löslich ist. (Unterschied von Oxalsäure.) Der Niederschlag ist auch in Alkali löslich; beim Erwärmen wird eine Gallerte (basisches Salz) abgeschieden, welche sich beim Erkalten wieder löst:



$$\begin{matrix} CH.OH.CO.O \\ | \\ CH.OH.CO.O \end{matrix}\!\!>Ca + 2NaOH = \begin{matrix} CH.ONa.CO.O \\ | \\ CH.ONa.CO.O \end{matrix}\!\!>Ca + 2H_2O.$$

b) Kaliumionen fällen $HC_4H_4O_6'$-Ionen als weissen Niederschlag (Weinstein). Zu diesem Zweck säure man die Weinsäurelösung mit Essigsäure an und füge Kaliumacetat (in konzentrierter Lösung) hinzu.

c) Spuren von Weinsäure lassen sich nachweisen, indem man die Probe mit einigen Tropfen einer Auflösung von Resorcin in konz. Schwefelsäure (1 : 100) erhitzt, bis

erade Dämpfe von Schwefelsäure auftreten. Die Flüssig-
eit ist dann schön weinrot gefärbt.

Anwendungen.

Herstellung der Analysenlösung.

Lösung und Aufschliessung der ursprünglichen Substanz.)

Die Methode der qualitativen Analyse beruht darauf, lie zu untersuchende Substanz in wässeriger Lösung auf hr Verhalten gegen gewisse Reagentien zu prüfen, welche lie einzelnen Bestandteile, zu Gruppen vereint, aus der ırsprünglichen Lösung nacheinander abzuscheiden gestatten. ede solche Gruppenfällung wird alsdann einer genauen Einzelprüfung unterworfen. Es ist daher eine wesentliche Vorbedingung, dass der zur Prüfung ausgewählte Anteil der Substanz dem mechanischen Mittelwert entspreche ınd, was seinen Gehalt an Metallen betrifft, vollständig in Lösung gebracht werde. Hierbei ist folgendes zu be-ıchten:

1) *Probenahme:*

Das zu analysierende Muster soll in seiner Zusammen-setzung das gleiche Verhältnis zeigen wie die gesamte Menge. Es ist daher bei pulverförmigen Substanzen gut durchzumischen; bei Material von verschiedener Korngrösse wird zuerst ein grösseres, entsprechendes Muster genommen, dieses vorverkleinert und hierauf nach dem Durchmischen die eigentliche Probe genommen, aus welcher nach genügendem Zerkleinern und Mischen das Analysen-Muster gezogen wird. Besteht das Material nur aus grossen, massiven Stücken, so sind an verschiedenen Stücken und Stellen Probestücke abzuschlagen, zu sammeln und wie vorstehend beschrieben weiter zu verarbeiten.

In vielen Fällen ist aus dem eigentlichen Material nur das Beanstandete auszusuchen.

Suspensionen sind für die Probenahme gut durchzurühren; das Muster wird vor seiner Weiterverarbeitung meist filtriert.

2) *Lösung und Aufschliessung:*

Die Menge der in Arbeit zu nehmenden Substanz betrage 1—2 gr; bieten sich aber bei der Probeentnahme oder sonst wie Schwierigkeiten (z. B. bei Einzelnachweis von Spuren etc.), so werden 10—20—50 gr gelöst, aber nur ein aliquoter Teil zu dem vollständigen Analysengang verwendet. Jedem Auflösen hat ein genügendes mechanisches Zerkleinern der Substanz vorauszugehen; die schliesslich verbleibende Probe ist ihrer ganzen Menge nach gleichmässig zu pulverisieren, eventuell unter Zuhilfenahme des Absiebens durch feine Leinwand (Beuteln), welch' letztere über ein Pulverglas gespannt und oben mit einer Kautschukplatte bedeckt ist.

Die Durchführung der analytischen Operationen fordert eine klare Lösung, welche durch Verdünnen mit Wasser und durch Zusatz von Säure, speziell Salpetersäure, nicht verändert werde.

Die Substanz wird in einer Probe zuerst auf ihre Wasserlöslichkeit geprüft. Hierbei werden vorwiegend Salze in Lösung gebracht; schwerer lösliche Verbindungen sind in der Wärme zu lösen. Die warme Lösung ist alsdann derartig zu verdünnen, dass eine Abscheidung in der Kälte nicht erfolgt. Bleibt hierbei kein Rückstand, so wird mit verdünnter Salpetersäure angesäuert. Ein Gleiches wird bei schon vorhandenen neutralen oder basischen Lösungen vorgenommen. Der Zusatz von Säure kann verschiedene Reaktionen hervorrufen, indem flüchtige Säuren ausgetrieben werden, z. B.: Kohlensäure, schweflige Säure, salpetrige Säure, Cyanwasserstoff, Schwefelwasserstoff, oder die Halogene Chlor, Brom, Jod entweichen oder Niederschläge von Schwefel, Kieselsäure, Borsäure abgeschieden werden.

Die Gase müssen durch Erwärmen oder durch Ein-

iten von Kohlensäure, die Niederschläge hingegen müssen durch Filtration entfernt werden.

Ist die Substanz teilweise oder vollständig wasserunlöslich, so dienen folgende Reagentien zum „Aufschluss“:

1) Verdünnte Salpetersäure (1 : 10).

Die Substanz wird mit der Säure geschüttelt und die Lösung hierauf entsprechend verdünnt, wobei kleine Rückstände oft noch aufgenommen werden.

In Lösung befinden sich die Metalle in Form von Nitraten, nachdem Oxyde oder Hydrate neutralisiert, oder flüchtige Säuren (bei Carbonaten, Sulfiten etc.) ausgetrieben wurden, oder wie z. B. bei Phosphaten eine Lösung herbeigeführt wurde durch die Neigung der dreiwertigen PO_4'''-Ionen, $H^{\cdot}$-Ionen unter Bildung von HPO_4''-Anionen aufzunehmen:



$$Ca(OH)_2 + 2H^{\cdot} = Ca^{\cdot\cdot} + 2H_2O.$$

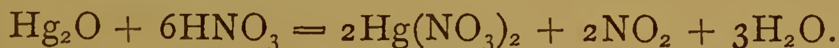


$$CaCO_3 + 2H^{\cdot} = Ca^{\cdot\cdot} + CO_2 + H_2O.$$



$$Ca_3(PO_4)_2 + 2H^{\cdot} = 3Ca^{\cdot\cdot} + 2HPO_4''.$$

Es ist zu beachten, dass die Salpetersäure auch Oxydationen unter Entwicklung von roten Dämpfen (NO_2) bewirken kann, z. B. bei den Quecksilberoxydulverbindungen und der arsenigen Säure:



$$Hg_2O + 6HNO_3 = 2Hg(NO_3)_2 + 2NO_2 + 3H_2O.$$

Soll dies vermieden werden, so bereitet man unlösliche Mercurosalze durch Kochen mit Natronlauge für die spätere Lösung in kalter, verdünnter Salpetersäure vor. Arsenverbindungen löse man in Salzsäure auf.

Konnte mit verdünnter Salpetersäure kein vollständiger Aufschluss erhalten werden, so lässt man

2) konzentrierte Salzsäure auf die Substanz einwirken. Man erwärmt zu diesem Zwecke die Probe mit der Säure, bis völlige Lösung eingetreten ist oder ein sich bildender Rückstand von Kieselsäure rein weiss erscheint und beim Umrühren kein knirschendes Geräusch hören lässt. In dem ersten Falle darf ein Verdünnen der Flüssigkeit keinen

Niederschlag erzeugen; im letzteren wird zur Staubtrockne verdampft, dadurch die Kieselsäure unlöslich gemacht und der Rückstand mit etwas konz. Salzsäure befeuchtet, in Wasser aufgenommen und filtriert.

Die Metalle sind hier in die wasserlöslichen Chloride übergeführt worden. Die Bildung derselben ist mit Chlorentwicklung verbunden, wenn sie aus Superoxyden oder sonstigen Körpern höherer Oxydationsstufen, z. B. PbO_2, MnO_2, CrO_3, entstanden:



$$MnO_2 + 4HCl = MnCl_2 + Cl_2 + 2H_2O.$$

Die Zerlegung der Silikate zeigt folgende schematische Gleichung:



$$R''SiO_3 + 2HCl = R''Cl_2 + H_2SiO_3.$$

Ausser diesen beiden Fällen findet die Salzsäure auch zum Aufschluss von Cyaniden Verwendung. Es entweicht hierbei Blausäure. (Vorsicht!)

Kann Salzsäure einen genügenden Aufschluss nicht bewirken, so wende man

3) die *Sodaschmelze* an.

Die Probe wird mit der 6—8fachen Menge Soda (oder Kaliumnatriumcarbonat) im Platintiegel oder sicherer im Porzellantiegel über dem Gebläse zum Schmelzen gebracht und solange erhitzt, bis eine Gasentwicklung in dem Schmelzfluss nicht mehr zu beobachten ist (10—20 Min.). Die erkaltete Schmelze wird mit heissem Wasser ausgelaugt, um die Natriumsalze in Lösung zu bringen. Der Rückstand enthält die Metalle als Carbonate, welche nach dem Abfiltrieren und Auswaschen mit verdünnter Salpetersäure oder besser Salzsäure in Lösung gebracht werden.

Die gelösten Natriumsalze dienen zur Prüfung auf Säuren oder nach Entfernung von ev. vorhandener Kieselsäure (ansäuern!) zur Prüfung auf Metalle (Sn, As, Al).

Durch die Sodaschmelze werden direkt oder indirekt in Lösung gebracht die

unlöslichen Sulfate bezw. Haloide des Bleis, Baryums, Strontiums:

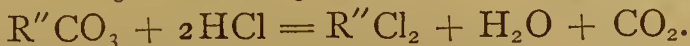


$$BaSO_4 + Na_2CO_3 = BaCO_3 + Na_2SO_4;$$

ferner die durch Salzsäure nicht zersetzbaren Silikate:



$$R''SiO_3 + Na_2CO_3 = R''CO_3 + Na_2SiO_3.$$



$$R''CO_3 + 2HCl = R''Cl_2 + H_2O + CO_2.$$

Zinnoxyd löst sich zu zinnsaurem Natron:



$$SnO_2 + Na_2CO_3 = Na_2SnO_3 + CO_2.$$



$$Na_2SnO_3 + 6HCl = SnCl_4 + 2NaCl + 3H_2O.$$

Die unlöslichen Ferro- und Ferricyanverbindungen lassen sich bereits durch Kochen mit Sodalösung aufschliessen:



$$Cu_2Fe(CN)_6 + 2Na_2CO_3 = Na_4Fe(CN)_6 + 2CuCO_3.$$

In manchen Fällen sind besondere Arten des Aufschliessens für Mineralien angezeigt, so z. B. werden mit

4) *heisser konz. Schwefelsäure* oder durch Schmelzen mit *Kaliumbisulfat* Flussspat, Thonerde, Chromeisenstein etc. behandelt.

Die Substanz wird mit der 8—10fachen Menge Bisulfat geschmolzen und nach dem Erkalten mit Wasser und Salzsäure in Lösung gebracht:



$$Al_2O_3 + 6KHSO_4 = Al_2(SO_4)_3 + 3K_2SO_4 + 3H_2O.$$

Die Temperatur der Schmelze darf nicht zu hoch gehalten werden, da sonst unlösliche basische Salze entstehen.

5) *mit Soda und Salpeter oder Kaliumchlorat* wird z. B. Chromeisenstein geschmolzen, um das Chrom als Chromat in Lösung zu bringen.

6) *Flusssäure oder Fluorammonium* dient ausschliesslich zum Aufschluss von alkalienhaltigen (K-, Na-)Silikaten. Man rührt (Platindraht!) zu diesem Zwecke das Mineral in einem Platintiegel mit Flusssäure zu einem dünnen Brei an und digeriert, bis unter gelindem Erwärmen alles gelöst ist. Alsdann wird konz. Schwefelsäure zugesetzt und der Säureüberschuss abgeraucht. Die so erhaltenen Sulfate löst man in Wasser und etwas Salzsäure:



$$R''SiO_3 + 6HF = R''SiF_6 + 3H_2O.$$



$$R''SiF_6 + H_2SO_4 = H_2SiF_6 + R''SO_4.$$

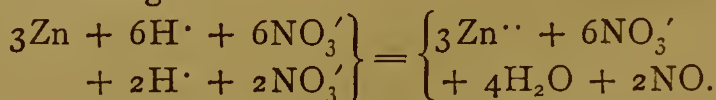
Bleiben Sulfate der Erdalkalien oder des Bleis als Rückstand, so müssen diese noch mit Soda, vgl. 3), geschmolzen werden.

Man weist Alkalien in einem Silikat nach, indem eine Probe davon, mit Salzsäure befeuchtet, an einem Platindraht in die Bunsenflamme gehalten wird. Die auftretende Flammenfärbung oder der spektroskopische Befund zeigen die Anwesenheit von Alkalien an.

7) Mit *konz. Salpetersäure* werden die Metalle, Legierungen und Sulfide der schweren Metalle in Lösung gebracht, beziehungsweise behandelt.

Man erwärmt die zu untersuchende Probe (1—2 gr) in einer Porzellanschale auf dem Wasserbade solange mit Salpetersäure, als noch rote Dämpfe entweichen. Die überschüssige Säure wird alsdann abgedampft und der Rückstand mit Wasser und etwas Salpetersäure aufgenommen.

Die Mehrzahl der Metalle oder ihrer Sulfide geht als Nitrate in Lösung:



$$\left.\begin{matrix} 3Zn + 6H^{\cdot} + 6NO_3{}' \\ + 2H^{\cdot} + 2NO_3{}' \end{matrix}\right\} = \left\{\begin{matrix} 3Zn^{\cdot\cdot} + 6NO_3{}' \\ + 4H_2O + 2NO. \end{matrix}\right.$$

Hingegen sind Zinn, Antimon und Arsen durch Oxydation in ihre unlöslichen Hydrate, bezw. Salze übergeführt worden: Sn; $Sn^{\cdot\cdot}$; $Sn^{\cdot\cdot\cdot\cdot} + 4H_2O = Sn(OH)_4 + 4H^{\cdot}$.

Unangegriffen bleiben Gold, Platin, Quecksilbersulfid. Es wird daher zur weiteren Trennung der unlösliche Rückstand abfiltriert, gut ausgewaschen und hierauf mit gelbem Schwefelammonium (Persulfid) digeriert. Es gehen Zinn, Antimon, Arsen als Sulfosalze in Lösung:

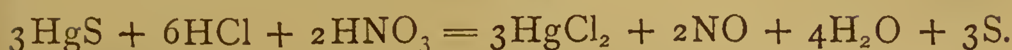


$$Sn(OH)_4 + 3(NH_4)_2S = (NH_4)_2SnS_3 + 4NH_3 + 4H_2O.$$

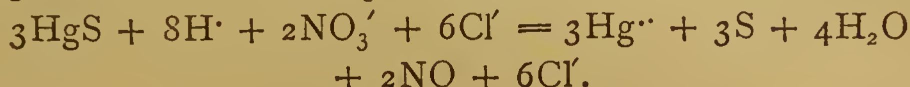
War ein Lösungsrückstand geblieben, so wird dieser

8) in *Königswasser* (3 Vol. konz. HCl + 1 Vol. konz. HNO_3) in der Wärme gelöst.

Gold, Platin und Quecksilbersulfid werden hierbei in die löslichen Chloride verwandelt:



$$3HgS + 6HCl + 2HNO_3 = 3HgCl_2 + 2NO + 4H_2O + 3S.$$



$$3HgS + 8H^{\cdot} + 2NO_3' + 6Cl' = 3Hg^{\cdot\cdot} + 3S + 4H_2O + 2NO + 6Cl'.$$

Organische Substanzen, welche auf ihren Gehalt an anorganischen Bestandteilen geprüft werden sollen, verbrennt man im Porzellan- oder Platintiegel und schliesst die Asche, wenn nötig, wie früher angegeben, auf.

Die organische Substanz kann auch durch Kaliumchlorat und Salzsäure zerstört werden. (Methode von Fresenius und Babo.) Zu dem Zweck reibt man die Substanz mit verdünnter Salzsäure (1 : 1) zu einem dünnen Brei an, erwärmt auf dem Wasserbad in sogenannten Zerstörungskolben und trägt nach und nach Kaliumchlorat ein (auf 100 ccm HCl, 2 gr $KClO_3$). Sind unzerstörte organische Produkte nicht mehr sichtbar, so treibt man das überschüssige Chlor mit Kohlensäure und einen grossen Teil der Salzsäure durch teilweises Abdampfen aus. Die zurückbleibende Lösung wird verdünnt und alsdann wie üblich untersucht.

Anorganische Substanzen mit einem grösseren oder geringeren Gehalt an organischen Verbindungen werden behufs Zerstörung der letzteren im Porzellantiegel geglüht und dann erst entsprechend in Lösung gebracht. Eine Vorprobe durch Glühen einer geringen Substanzmenge im Glühröhrchen ist in dieser Hinsicht angebracht.

Gang der vollständigen Analyse zur Trennung und Erkennung der Kationen.

Fällung der Metalle in Gruppen.

Die bei der Analyse zumeist berücksichtigten Metalle werden, wie schon früher gezeigt worden ist, durch ihr Verhalten gegen bestimmte Reagentien in Gruppen ge-

teilt, innerhalb deren alsdann die weitere Trennung erfolgen muss.

Es dienen zur Fällung:

1) Chlorwasserstoff (Ag, Hg, Pb).

2) Schwefelwasserstoff (Hg, Pb, Cu, Cd, Bi, As, Sb, Sn).

3) Ammoniak (Al, Cr, Fe).

4) Schwefelammonium (Mn, Zn, Ni, Co).

5) Ammoniumcarbonat (Ba, Sr, Ca).

In Lösung verbleiben dann noch Magnesiumsalze und die Alkalien, von denen jedes einzeln geprüft und charakterisiert wird. Ammonverbindungen sind selbstverständlich in einer besonderen Probe nachzuweisen.

Die einzelnen Prüfungen mit den Gruppenreagentien werden in folgender Weise ausgeführt:

I. Die durch Aufschluss oder direktes Aufnehmen in Wasser oder Säure erhaltene Lösung wird in der Kälte mit verdünnter Salzsäure tropfenweise versetzt, solange noch eine Fällung bei erneutem Zusatz zu beobachten ist. Es fällt bei Anwesenheit von Silber, Quecksilber (als $[Hg.Hg]^{\cdot\cdot}$) oder Blei ein weisser Niederschlag, welcher je nach dem Gehalt käsig (AgCl), fein pulverig (Hg_2Cl_2) oder krystallinisch ($PbCl_2$) in seiner Struktur erscheint. Es ist nur die Fällung des Bleis unvollständig, da dessen Chlorid im Verhältnis 1 : 105 in kaltem Wasser löslich ist; die in Lösung gebliebenen Anteile dieses Metalles werden in der zweiten Gruppe mit Schwefelwasserstoff vollständig abgeschieden.

Der Salzsäurezusatz kann eine Reihe Nebenreaktionen verursachen, welche beseitigt werden müssen, damit sie nicht störend auf das Analysenresultat einwirken.

Wismut und Antimon können bei einem gewissen Grade der Verdünnung als Oxychloride ausfallen; stärkere Säure löst sie aber wieder auf. Auch Kalium könnte als Weinstein (CO . OK . CH . OH . CH . OH . CO . OH) vorübergehend abgeschieden werden. Ein Überschuss der Säure

wird und darf also den erst entstandenen Niederschlag (wenn rein) nicht ändern.

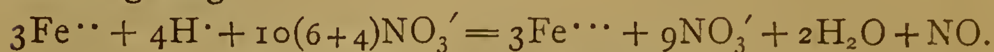
Ergab Salzsäure eine Fällung, so wird der Niederschlag abfiltriert, genügend ausgewaschen und zur weiteren Prüfung aufgehoben, zu welcher, wenn es angängig ist, nur ein Teil verwendet wird.

Hierauf wird in eine Probe des Filtrates der Chloridfällung oder der durch HCl nicht veränderten Lösung Schwefelwasserstoff in der Kälte und beim Erwärmen eingeleitet. Bleibt die Probe klar oder findet nur Abscheidung von Schwefel statt, so wird die übrige Lösung direkt mit Ammoniak geprüft. Entsteht hingegen ein Niederschlag, so wird das saure Filtrat der ersten Gruppe

II. mit *Schwefelwasserstoff* gesättigt, auch unter Erwärmen, um ev. vorhandene Arsensäure zu reduzieren und zu fällen. Ein Zusatz von schwefliger Säure kann dieselbe reduzierende Wirkung ausüben. Der Niederschlag wird abfiltriert, gut ausgewaschen und baldigst, wie später angegeben, weiter untersucht. — Die reduzierende Wirkung des Schwefelwasserstoffes gegenüber höheren Oxydationsstufen von Metallen und Metalloiden kann hier zu mehr oder minder reichlicher Abscheidung von Schwefel Veranlassung geben. Stark salpetersäurehaltige und Königswasserlösungen werden daher erst durch Eindampfen möglichst von der Säure befreit, hierauf mit Wasser verdünnt und gefällt. — Schwefelwasserstoff reduziert ferner Ferrisalze, Chromate, Manganate etc. Man beachte, dass diese Reaktionen zu ihrem Verlaufe eine gewisse Menge Salzsäure erfordern, da sich sonst störende Niederschläge von Oxydhydraten (grün, braun) abscheiden könnten. (Reaktion der Lösung prüfen!)

Das Filtrat der 2. Gruppe wird zum Kochen erhitzt, um den überschüssigen Schwefelwasserstoff vollständig zu vertreiben, da sonst bei dem Zusatz von Ammoniak Schwefelammonium gebildet würde, welches die Metalle der folgenden

(4.) Gruppe (Mn, Zn, Ni, Co) vorzeitig fällen könnte. Ist der Geruch des H_2S verschwunden, so wird Salpetersäure zugesetzt, um vorhandene Ferroionen in Ferriionen zu verwandeln. Die Oxydation wird bei ca. 60—70° durchgeführt, bis die Lösung eine deutliche oder reine, gelbe Färbung zeigt.

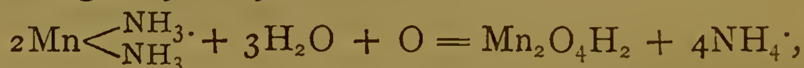


$$3Fe^{\cdot\cdot} + 4H^{\cdot} + 10(6+4)NO_3' = 3Fe^{\cdot\cdot\cdot} + 9NO_3' + 2H_2O + NO.$$

Diese Lösung wird mit Chlorammonium versetzt und hierauf die Fällung der dritten Gruppe

III. mit *Ammoniak* vorgenommen. Hat sich der Niederschlag abgesetzt und erzeugt ein erneuter Zusatz von Ammoniak keine weitere Fällung mehr, so wird die Flüssigkeit erwärmt, bis sie nur noch spurenhaft nach Ammoniak riecht. Es wird nun heiss dekantiert, filtriert und mit heissem Wasser gut ausgewaschen.

Der Niederschlag wird für sich analysiert; das Filtrat dient zur Prüfung auf die 4. Gruppe. — Ein Überschuss von Ammoniak würde Anteile von Chrom und Aluminium in Lösung halten; ein zu lange andauerndes Kochen der Lösung würde ein Gleiches bewirken, da sie infolge der Dissociation von Chlorammonium sauer reagieren würde. — Der Niederschlag kann Spuren von Baryum- und Strontiumsulfat enthalten, wenn durch die Salpetersäure Reste von Schwefelwasserstoff zu Schwefelsäure oxydiert wurden. — Der Zusatz von Chlorammonium verhindert die Fällung der Metalle der 4. Gruppe; da sich aber die Mangan-Ammoniak-Kationen leicht an der Luft unter Abscheidung von Manganihydroxyd zersetzen:



$$2Mn<^{NH_3}_{NH_3}{}^{\cdot\cdot} + 3H_2O + O = Mn_2O_4H_2 + 4NH_4^{\cdot},$$

so ist das Abfiltrieren des Niederschlages und Aufarbeiten des Filtrates thunlichst zu beschleunigen. Die Anwesenheit von Ammoniumchlorid bedingt auch, die Oxydation der Ferrosalze vorzunehmen, welch' letztere sonst nur teilweise gefällt würden. —

Das Filtrat der 3. Gruppe wird in einer Probe oder in seiner Gesamtheit mit der nötigen Menge von

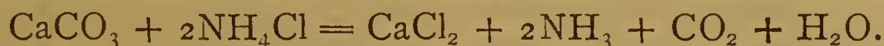
IV. *farblosem oder schwach gelbem Schwefelammonium* versetzt. Der etwaige Niederschlag wird thunlichst unter Bedecken des Trichters, um so eine Oxydation seines Inhalts zu verhindern, abfiltriert. Im Filtrat wird der Überschuss an Reagens durch Erwärmen zerstört. Die Flüssigkeit trübt sich hierbei durch Abscheidung von Schwefel. Man filtriert daher und fügt alsdann (versuchsweise oder entsprechend)

V. *kohlensaures Ammonium* $\left(\text{NB. } CO\!<\!^{OH}_{ONH_4},\ CO\!<\!^{NH_2}_{ONH_4}\right)$ zu und kocht so lange, als Kohlensäure entweicht, welche infolge Zersetzung der wasserlöslichen Bicarbonate frei wird:



$$Ca(CO_3H)_2 = CaCO_3 + CO_2 + H_2O.$$

Zu lange andauerndes Kochen könnte Ammoniumchlorid dissociieren und damit Carbonat in Lösung bringen:



$$CaCO_3 + 2NH_4Cl = CaCl_2 + 2NH_3 + CO_2 + H_2O.$$

Das Filtrat der unlöslichen Carbonate wird zur Trockne verdampft und der Rückstand gelinde geglüht, um die Ammonsalze zu verjagen.

VI. Die nicht flüchtigen Salze (Mg, K, Na) werden, wie später angegeben, geprüft und getrennt.

Die ursprüngliche Substanz oder Lösung wird noch auf Ammoniak untersucht.

Trennung der Gruppenfällungen.

Trennung der I. Gruppe.

— Bleichlorid, Quecksilberchlorür und Silberchlorid. —

Aus dem Gesamtniederschlag wird ausgewaschen durch heisses Wasser — Bleichlorid,

hierauf durch Ammoniak — Silber als komplexe Ammoniumverbindung. Als unlöslicher Rückstand bleibt alsdann zurück: schwarzes Dimercurammonchlorid.

Ob jeweilig genügend ausgewaschen worden ist, wird mit Schwefelsäure beziehungsweise Salpetersäure geprüft.

Trennung der II. Gruppe.

PbS, HgS, CuS, Bi_2S_3, CdS, As_2S_3, Sb_2S_3, Sb_2S_5, SnS, SnS_2.

Eine Probe der Gruppen-Fällung wird in gelinder Wärme mit Ammoniak und gelbem Schwefelammonium digeriert.

Geht der Niederschlag völlig in Lösung, so sind nur saure Sulfide vorhanden; fällt aber aus dem Filtrat der Suspension beim Ansäuern mit Salzsäure nur Schwefel, so können in dem Niederschlag ausschliesslich neutrale Sulfide sein. In beiden Fällen wird direkt die Einzelprüfung vorgenommen. Ein Gemisch der beiden Sulfidarten wird aber wie folgt geschieden:

Der Niederschlag wird längere Zeit mit Ammoniak und Schwefelammonium (Persulfide enthaltend) in der Wärme digeriert, hierauf filtriert, mit Schwefelammonium und dann *sorgfältig* mit Wasser ausgewaschen (Prüfen wie oben!).

Die neutralen Sulfide bilden den ungelösten Rückstand.

Die sauren Sulfide werden aus dem Filtrate beim Ansäuern mit Salzsäure gefällt.

1. Einzelprüfung der in Schwefelammonium unlöslichen Sulfide.

Das Gemenge wird mit verdünnter Salpetersäure ausgekocht:	Lösung: Pb, Bi, Cu, Cd als Nitrate. Rückstand: HgS (schwarzes Pulver), wird nachträglich in Königswasser als Chlorid gelöst und mit Zinnchlorürlösung geprüft.

Die Lösung (event. nur Probe) wird mit verdünnter Schwefelsäure versetzt:	weisser Niederschlag: Bleisulfat.		
	Lösung hierauf mit Ammoniak im Überschuss versetzt:	weisser Niederschlag: Wismuthydroxyd.	
		Lösung:	blaugefärbt: Kupferammoniak-Ionen.
			farblos oder mit Cyankaliumlösung zu entfärben. Beim Einleiten von Schwefelwasserstoff entsteht ein gelber Niederschlag: Cadmiumsulfid.

Ein Gemisch von Kupfer, Wismut und Blei kann auch leicht durch sein Funkenspektrum nachgewiesen werden.

Es ist charakteristisch:

für Kupfer die grüne Linie α_2 510,6 und die gelbe Linie γ 578,2,

für Wismut die blaue Linie α 472,4,

für Blei die violette Linie α 405,8. Man berücksichtige aber,

dass Cadmium eine grüne Linie α 508,6 und eine blaue Linie β 480,0,

Quecksilber eine grüne Linie α 546,1 und eine indigoblaue Linie 435,8 giebt.

2. Einzelprüfung der in Schwefelammonium löslichen Sulfide.

Die Sulfide werden zuerst je nach dem Gehalt an Arsen entweder mit konzentrierter Salzsäure oder mit Ammoniumkarbonat (spez. f. Arsen) behandelt. Man wählt dasjenige Lösungsmittel, welches den vermutlich grösseren Teil der Sulfide in Lösung bringt.

a) Die möglichst vom anhaftenden Wasser befreiten Sulfide werden mit konz. Salzsäure gekocht; nach dem Erkalten filtriert man und wäscht mit Salzsäure, später mit Wasser aus.

In Lösung sind: $SbCl_3$ und $SnCl_4$.

Rückstand: As_2S_5.

Oder: b) Die Sulfide werden mit einer konz. Lösung von Ammoniumcarbonat, welcher etwas Ammoniak zugefügt ist, gelinde erwärmt. Nachfolgende Filtration trennt in eine Lösung von:

$$\left\{\begin{array}{ll} \text{Ammoniumsulfoarseniat und} & \text{Ammoniumarseniat} \\ (NH_4)_3AsS_4 & (NH_4)_3AsO_4 \end{array}\right.$$

und einen Rückstand von: Sb_2S_5, SnS_2.

Zum *speziellen Nachweis* wird das abgeschiedene *Arsen*sulfid oder der Verdampfungsrückstand der Arseniatlösung in warmer konz. Salpetersäure gelöst. Überschüssige Säure verdampft man und nimmt die Arsensäure in Wasser auf; diese wird nach der Neutralisation mit Ammoniak durch Magnesiamischung gefällt.

Die salzsaure Lösung oder der in Salzsäure aufgenommene Rückstand von b) wird

auf Antimon geprüft mittels des Metallbeschlages auf Platin,

auf Zinn geprüft, indem aus der Lösung mittels Zink ein Metallschwamm (Sb, Sn) gefällt wird, von welchem durch mässig konzentrierte Salzsäure nur der Anteil an Zinn als Chlorür in Lösung geht. Nachweis mit Queck-

silberchloridlösung, oder mit Eisenchlorid und Ferricyankalium (Berliner Blau).

Trennung der III. Gruppe.

Der Niederschlag dieser Gruppe kann ausser Fe, Al und Cr noch Mangan, Magnesium und die Erdalkalien enthalten, wenn letztere als Phosphate oder Oxalate (die unlöslich in Wasser sind) vorhanden waren und als solche mit Säure in Lösung gebracht werden mussten. Bei der Neutralisation mit Ammoniak gelangen sie wieder zur Abscheidung, während ihre wasserlöslichen Salze bei Gegenwart von Ammonsalzen durch dieses Reagens nicht gefällt werden.

Es muss daher zuerst eine Probe des Niederschlages auf einen etwaigen Gehalt an Phosphorsäure und Oxalsäure geprüft werden. — Man löst die Probe in Salpetersäure, versetzt einen Teil der Lösung mit etwas konz. Salpetersäure und molybdänsaurem Ammon und lässt einige Zeit stehen. Ist Phosphorsäure vorhanden, so scheidet sich ein gelber Niederschlag von Ammoniummolybdophosphat ab. — Der andere Teil der Lösung wird mit Soda gekocht, welche die Metalle als Hydroxyde oder Carbonate ausfällt, während die Oxalsäure in Lösung geht. Diese Lösung wird mit Essigsäure angesäuert und erwärmt, um alle Kohlensäure zu verjagen. Auf Zusatz von Calciumionen muss bei Anwesenheit von Oxalsäure ein weisser Niederschlag von Calciumoxalat ausfallen.

Das Vorhandensein beziehungsweise das Entfernen der beiden Säuren bedingt nur einige vorbereitende Arbeiten, die Trennung der Metalle hingegen wird in allen Fällen in gleicher Weise durchgeführt.

Einzelprüfung bei Abwesenheit von Oxal- und Phosphorsäure. Der Niederschlag der Ammoniakfällung wird zuerst mit Natronlauge gekocht und nach dem Erkalten filtriert.

Die Lösung enthält: Al als AlO_2'. Chlorammonium fällt aus dieser Lösung das Aluminium als Hydroxyd, $Al(OH)_3$. Bei geringen Mengen an Aluminium muss die Flüssigkeit längere Zeit stehen bleiben, bezw. gekocht werden.

Der Rückstand: Cr, Fe, Mn als Hydroxyde, wird in einer Probe oder im Ganzen mit Soda und Salpeter geschmolzen. Die Schmelze giebt, mit heissem Wasser ausgelaugt, eine von Chromat-Ionen CrO_4'' gelbgefärbte Lösung, von welcher die Oxyde des Eisens und Mangans durch Filtration getrennt werden. Dieser Rückstand wird in wenig Salzsäure gelöst, mit Natriumacetat versetzt und nach dem Verdünnen aufgekocht. Hierbei bilden die gelben Eisenionen $Fe^{\cdots}$ rotes, lösliches Acetat und zuletzt unlösliches, rotbraunes basisches Eisenacetat, während Manganionen unverändert in Lösung bleiben. Das Mangan wird im Filtrat mit Schwefelammonium nachgewiesen und als fleischfarbiges Sulfid gefällt.

NB. Es fällt in der 3. Gruppe meist ein kleiner Teil des gesamten Gehaltes an Mangan. Dieses Mangan wird in der Schmelze zu Manganat oxydiert, welches sich in Wasser unter Rotfärbung löst und daher die Chromatfärbung verdecken kann. In diesem Falle werden die Hydroxyde der drei Metalle nochmals in Salzsäure gelöst und nach Zusatz von Chlorammonium und Ammoniak genügend manganfrei gefällt.

Einzelprüfung bei Anwesenheit von Phosphorsäure und Oxalsäure.

Der Gesamtniederschlag wird zuerst mit Natronlauge ausgekocht, dann wird der Rückstand abfiltriert und in konz. Salpetersäure gelöst. Der salpetersauren Lösung entzieht in der Siedehitze Zinn (als Folie im Überschuss zugesetzt) die Phosphorsäure als Stanniphosphat:



$$3Sn(OH)_4 + 4H_3PO_4 = Sn_3(PO_4)_4 + 12H_2O.$$

Lässt sich in einer Probe der Lösung Phosphorsäure mit

molybdäns. Ammon nicht mehr nachweisen, so wird filtriert und mit Wasser gut ausgewaschen. Das Filtrat wird mit überschüssiger Soda gekocht, bis der Niederschlag nur aus Carbonaten oder Metallhydroxyden besteht, während die Oxalsäure sich in Lösung befindet. Man filtriert, löst hierauf den Niederschlag in Salzsäure bezw. Salpetersäure auf und wiederholt in dieser Lösung die Gruppenfällungen mit NH_3, $(NH_4)_2S$, $(NH_4)_2CO_3$. Jeder hierbei erhaltene Niederschlag wird den bereits früher erhaltenen zugeteilt und mit diesen vereint untersucht.

Ist nur eine der Säuren in der ursprünglichen Gruppenfällung vorhanden, so wird nur die ihr entsprechende Aufschliessung vorgenommen, im übrigen wird, wie vorstehend angegeben, verfahren.

Trennung der IV. Gruppe.

Der Niederschlag (MnS, ZnS, NiS, CoS) wird mit verdünnter Salzsäure in der Kälte digeriert, dann filtriert und gut ausgewaschen. Es enthält die Lösung: $ZnCl_2$, $MnCl_2$, der Rückstand: NiS, CoS.

Die *Lösung* wird mit überschüssiger Natronlauge versetzt:	Niederschlag: Mn als $Mn(OH)_2$. Lösung: Zn als ZnO_2'', H_2S fällt hieraus weisses ZnS.

Der *Rückstand* wird mit Königswasser abgeraucht, der Verdampfungsrückstand in Wasser gelöst und mit Essigsäure, Natriumacetat und Kaliumnitritlösung versetzt:	gelber Niederschlag: Co als $K_6Co_2(NO_2)_{12}$. Lösung: Ni; Natronlauge scheidet grünes $Ni(OH)_2$ ab; ein Zusatz von Bromwasser führt es in schwarzes $Ni(OH)_3$ über.

Trennung der V. Gruppe.

Eine Probe des Niederschlages ($BaCO_3$, $SrCO_3$, $CaCO_3$) wird in Salzsäure gelöst, entsprechend mit Wasser verdünnt und spektralanalytisch untersucht.

Baryumsalze zeigen: 3 grüne Linien: β 513,7; γ 534,7; δ 524,3.

Calciumsalze zeigen: ein orangegelbes Band α (620,3, 618,2) und ein gelbgrünes β 554,4.

Strontiumsalze zeigen mehrere rote Bänder: 686,3; 674,7 β; 662,8 γ, 649,9; ein breiteres orangegelbes Band α 606,0; eine scharfe blaue Linie 460,7 δ.

Es fallen nur die Bänder des Calciums: α 620, β 554,4 grün und des Baryums: ε 620, α 553,5 grün zusammen. Die Calciumbänder sind aber leicht zu beobachten, wenn man etwas Chlorammonium auf einem Platindraht (ev. unter der Probe) in die Flamme hält. Es erscheinen dann nur die grünen Linien des Chlorbaryums: 531,4 γ, 524,3 α, 513,7 β, eine schwache Doppellinie (520,6, 517,2). Die Calciumbänder bleiben unverändert und sind leicht zu erkennen.

Die *Einzelfällung* wird in dieser Gruppe auf folgende Weise vorgenommen:

Der Niederschlag wird in Essigsäure gelöst und eine Probe oder die gesamte Lösung mit Kaliumbichromatlösung versetzt, um zuerst das Baryum als Chromat, $BaCrO_4$ (gelber Niederschlag), zu fällen. Ist dieses abfiltriert, so wird nur eine Probe des Filtrates mit Gipswasser auf Strontium geprüft und dann beiseite gestellt. Entsteht ein Niederschlag, so wird alles übrige Strontium durch verdünnte Schwefelsäure gefällt. Im Filtrate hiervon kann Calcium durch Zusatz von Ammoniak und Ammoniumoxalat gefällt werden.

Trennung der VI. Gruppe.

Die Magnesium-, Kalium- und Natriumsalze (der nicht flüchtige Rückstand der Analysenlösung) werden in Wasser,

eventuell unter Zusatz von etwas Salzsäure gelöst. Hierauf wird eine Probe oder die gesamte Lösung mit Barytwasser gekocht, um das Magnesium als Hydroxyd zu fällen und abzutrennen:



$$MgCl_2 + Ba(OH)_2 = Mg(OH)_2 + BaCl_2.$$

— Enthielt die Lösung Schwefelsäure, so wird hierbei auch Baryumsulfat ausfallen. Man löst in diesem Falle das Magnesiumhydroxyd des Niederschlages in der nötigen Menge verdünnter Salzsäure und wiederholt die Fällung. — Das überschüssige Baryumhydroxyd wird durch Einleiten von Kohlensäure oder durch Ammoniak und Ammoniumcarbonat gefällt. Das Filtrat hiervon wird eingedampft, der Rückstand geglüht und alsdann in Wasser aufgenommen. Die Lösung wird in 2 Teile geteilt und mit Natriumacetat und Weinsäure auf Kalium, mit Kaliumpyroantimoniat auf Natrium geprüft, oder spektralanalytisch untersucht.

Prüfung auf *Ammon*salze.

Die ursprüngliche Lösung oder Substanz wird mit Natronlauge erwärmt; sind Ammonsalze zugegen, so entweicht die freie Base, welche am Geruch und durch feuchtes Curcumapapier (Bräunung) leicht zu erkennen ist. Prüfung in Lösung siehe früher.

Trennung und Erkennung der Anionen.

Herstellung der Analysenlösungen. — Gruppenfällungen.

Der Nachweis der Säuren in einer zu untersuchenden Substanz wird getrennt von der Prüfung auf Metalle und zwar nach dieser ausgeführt. Es ist hierfür eine Lösung nötig, welche möglichst frei von schweren Metallen ist und bei schwachem Ansäuern mit Salpetersäure oder Essigsäure keinerlei Abscheidung giebt oder hiervon durch Filtration getrennt ist.

Es wird daher die Substanz oder die gegebene Lösung mit Sodalösung gekocht, bis alle Metalle als Carbonate gefällt oder in diese verwandelt sind, während sämtliche Säuren, an Natrium gebunden, in Lösung gehen. Zeigt der Niederschlag keine Veränderung mehr und ist eine Probe von ihm vollkommen löslich in verdünnter Salpetersäure, so wird abfiltriert. Das Filtrat dient nach dem möglichst genauen Neutralisieren mit verdünnter Salpetersäure als Lösung für die folgenden Untersuchungen.

Ist der Carbonatrückstand nicht völlig oder gar nicht in Salpetersäure löslich, d. h. ist die Substanz wenig oder überhaupt nicht angegriffen worden, so wird die Probe mit Soda geschmolzen. Die erkaltete Schmelze löst man in warmem Wasser, filtriert dann und neutralisiert das Filtrat.

Sind auf Säuren Lösungen zu prüfen, welche ursprünglich alkalisch reagierten, so säuert man mit Salpetersäure an, filtriert von dem eventuell gebildeten Niederschlage ab und neutralisiert das Filtrat genau mit Soda. Sauer reagierende Lösungen sind direkt zu neutralisieren, und falls sich hierbei ein Niederschlag abscheidet, mit überschüssiger Sodalösung, wie früher angegeben, zu behandeln.

Die eigentliche Prüfung der erhaltenen Lösung auf Anionen würde eine grössere Anzahl von Einzelversuchen erfordern, wenn nicht der Gehalt an Metallen, die hierdurch gegebene Art des Lösens oder Aufschliessens schon bekannt wäre und somit manche Vereinfachungen gestattete. Wasserlösliche Substanzen mit einem grösseren Gehalt an Schwermetallen können nur Salpetersäure, salpetrige Säure, Salzsäure, Schwefelsäure enthalten. In verdünnten oder konz. Säuren gelöste Stoffe werden bereits einen Gehalt an flüchtigen Säuren (CO_2, SO_2, H_2S, HF) haben erkennen lassen. Werden bei einem Aufschluss mit Soda Erdalkalien in erheblicher Menge gefunden, so wird auf die Anwesenheit von Schwefelsäure zu rechnen sein; Silber oder Quecksilber weisen auf einen Gehalt an Halogenen.

Bei der Prüfung auf Metalle findet man im vorkommenden Falle bereits Kieselsäure, Phosphorsäure, arsenige Säure und Arsensäure. Chromsäure und Mangansäure erteilen der Lösung charakteristische Färbungen. Die wesentlichste Einschränkung und Hilfe bietet aber die Kenntnis der Natur und des Ursprunges des zu untersuchenden Objektes. Mineralien werden nur auf die im Mineralreich vorkommenden Säuren: Kieselsäure, Phosphorsäure, Schwefelwasserstoff, Schwefelsäure, Kohlensäure, Borsäure, Fluor- und Chlorwasserstoff zu prüfen sein. Für das Vorkommen von Cyanverbindungen und organischen Säuren wird der Ursprung der Substanz bereits einen Anhalt bieten. Ferner schliesst auch manchmal das Auffinden eines Anions andere infolge von Oxydations- oder Reduktionsvorgängen aus, z. B. NO_2' und CN', S'', J'; SO_3'' und S'', NO_2'. Es wird also nur für willkürliche Mischungsanalysen eine allgemein schematische Prüfung auf Anionen nötig sein. Über die Art der Zusammengehörigkeit der Säuren und Basen in einem Analysengemisch ist durch die einander entsprechenden Mengenverhältnisse, durch Löslichkeitsunterschiede oder chemische Reaktionen Aufschluss zu suchen.

Für die allgemeine Gruppierung der einzelnen Säuren sind vor allem die Löslichkeitsverhältnisse ihrer Salze mit Erdalkalimetallen (spez. Baryum) und Schwermetallen (Blei, Silber) massgebend. Es lassen sich hiernach folgende Gruppen bilden:

1) Säuren, deren Baryumsalze in Wasser und Säuren unlöslich sind:

Schwefelsäure, Kieselfluorwasserstoff.

2) Säuren, deren Baryumsalze in Wasser unlöslich, aber säurelöslich sind:

Phosphorsäure, Kieselsäure, arsenige Säure, Arsensäure, Chromsäure, Kohlensäure, Borsäure, schweflige Säure, Flusssäure, Oxalsäure und Weinsäure.

3) Säuren, deren Baryumsalze wasserlöslich sind, während ihre Silbersalze wasser- und säureunlöslich sind:

Chlor-, Brom-, Jod-, Cyan-, Rhodan-, Schwefelwasserstoff, Ferro- und Ferricyanwasserstoff.

4) Säuren, deren Baryum- und Silbersalze wasserlöslich sind:

Salpetersäure, Chlorsäure, Essigsäure.

Die Prüfung einer Analysenlösung auf Anionen wird derart vorgenommen, dass man eine Probe mit Baryumnitratlösung versetzt, den ev. erhaltenen Niederschlag abfiltriert und im Filtrat mit Silbernitrat auf unlösliche Silbersalze prüft. Aussehen, Farbe, Löslichkeit und die Menge der entstandenen Niederschläge werden genügende Anhaltspunkte für den späteren Einzelnachweis geben. Letzterer erfolgt auf Grund der bereits angegebenen speziellen Reaktionen.

Es sind nachstehend einige häufiger vorkommende Analysen von Säuregemischen gegeben, wie solche bei der Untersuchung technischer Produkte, Betriebsproben etc., deren allgemeine Zusammensetzung schon bekannt ist, häufiger auszuführen sind.

1. Nachweis von *Schwefelsäure*, *schwefliger Säure*, *unterschwefliger Säure* in ihrem Salzgemisch.

Die neutrale Lösung wird mit Strontiumnitratlösung versetzt:

Niederschlag: $SrSO_4$ und $SrSO_3$; verdünnte Salzsäure löst das Sulfit unter SO_2-Entwicklung; $SrSO_4$ bleibt als Rückstand.

Lösung: SrS_2O_3; beim Ansäuern mit Salzsäure wird Schwefel abgeschieden unter gleichzeitigem Freiwerden von schwefliger Säure.

(Löslichkeit des Strontiumsulfites 1 : 30 000.
Löslichkeit des Strontiumthiosulfates 1 : 3,7.)

2. Einzel-Nachweis von *schwefliger Säure, Unterschwefligsäure, Schwefelwasserstoff* in Salzgemischen.

Die neutrale Lösung wird zuerst mit Zinkvitriollösung versetzt:

Niederschlag: ZnS, gefällt von den Sulfiden der Lösung.

Die Lösung scheidet auf Zusatz von Strontiumnitrat $SrSO_3$ ab, während das Thiosulfat in Lösung bleibt. Vrgl. 1.

3. *Kieselsäure, Phosphorsäure, Schwefelsäure, Kohlensäure, Borsäure, Fluor- und Chlorwasserstoff.*

Kieselsäure und Phosphorsäure werden bereits bei der Prüfung auf Metalle gefunden, Kohlensäure beim Übergiessen der ursprünglichen Substanz mit verdünnter Säure. Konzentrierte Schwefelsäure würde in der Wärme aus der Probe Fluorsilicium freimachen; die mit Schwefelsäure und Alkohol vermischte Substanz liesse Borsäure an der Flammenfärbung erkennen. Schwefelsäure und Salzsäure werden in der neutralisierten Lösung der Sodaschmelze nachgewiesen.

4. *Chlor-, Brom- und Jodwasserstoff.*

Ein Teil der Lösung wird mit verdünnter Silbernitratlösung (1 : 100) fraktioniert gefällt. Es fallen zuerst gelbe Niederschläge von Jod- und Bromsilber aus; man fügt tropfenweise Silbersalz zu und trennt die Niederschläge ab, bis rein weisses Chlorid gefällt wird, welches weiter zu charakterisieren ist.

Ein anderer Teil der Lösung wird mit Schwefelsäure angesäuert, mit etwas Nitrit und Schwefelkohlenstoff versetzt und geschüttelt. Die salpetrige Säure scheidet Jod ab, welches den Schwefelkohlenstoff violett färbt. Hierauf filtriert man durch ein genässtes Filter und fügt zum Filtrat Chlorwasser. Eine Braunfärbung zeigt freies Brom an.

5. *Blausäure, Chlor-, Brom-, Jodwasserstoff.*

Auf Blausäure wird vorher mittels der Rhodanreaktion geprüft. Ist diese vorhanden, so fällt man die Lösung mit Nickelsulfat:

Niederschlag: $Ni(CN)_2$.

Im Filtrat fällt man das überschüssige Nickel mit reiner (chlorfreier) Natronlauge aus und weist in der Lösung die einzelnen Halogenwasserstoffsäuren wie früher (siehe 4.) nach.

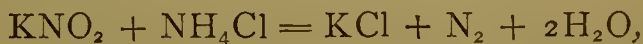
6. *Blausäure, Ferro-, Ferricyanwasserstoff.*

Die Säuren werden durch Salzsäure (beim Ansäuern) frei gemacht, und hierauf sofort mit Calciumcarbonat digeriert, bis keine Kohlensäure mehr entweicht. Blausäure zersetzt das Carbonat nicht, kann folglich abdestilliert und mittels der Rhodanreaktion nachgewiesen werden. (Vorsicht!) In der Lösung der Kalksalze fällt man zuerst mit Eisenchlorid die Ferrocyanwasserstoffsäure als Berliner Blau und im Filtrat hiervon mit Eisenvitriol Turnbull's Blau.

7. *Salzsäure* neben *Chlorsäure* und *freies Chlor* neben *unterchloriger Säure.* (Siehe Seite 45.)

8. *Salpetrige Säure, Salpetersäure.*

Die salpetrige Säure wird in einem Teil der Lösung durch Jodstärkelösung oder durch die Diazotierprobe nachgewiesen. In dem Rest der Lösung zerstört man diese Säure durch Kochen mit Salmiaklösung:



$$KNO_2 + NH_4Cl = KCl + N_2 + 2H_2O,$$

oder indem man konz. Harnstofflösung zu der Probe setzt und hierauf mit verdünnter Schwefelsäure unterschichtet:



$$CO(NH_2)_2 + 2HNO_2 = CO_2 + 3H_2O + 2N_2.$$

Die Salpetersäure bleibt hierbei unverändert und wird mittels der Diphenylaminreaktion nachgewiesen. Kleine Mengen Salpetersäure neben viel Salpetrigsäure sind nicht mit Sicherheit festzustellen.

9. *Salzsäure, Salpetersäure, Chlorsäure.*

Die Salzsäure wird in der Probe mit Silbersulfatlösung gefällt und entfernt; alsdann fügt man schweflige Säure hinzu und erhält so durch Reduktion der Chlorsäure wiederum einen Niederschlag von Chlorsilber. Die Salpetersäure wird im Filtrat oder in einer besonderen Probe nachgewiesen.

Prüfung und Nachweis seltener Erden.

Von den seltenen Elementen seien nur infolge ihrer technischen Bedeutung die seltenen Erden bei diesen analytischen Übungen berücksichtigt. Bei dem Gang der vollständigen Analyse werden diese aus ihren Verbindungen durch Ammoniak als meist weisse Niederschläge (Hydroxyde oder basische Salze) gefällt. Die Elemente, welche für die einschlägigen Untersuchungen in Betracht kommen, sind folgende: Thorium, Cer, Lanthan, Didym, Zirkonium und Beryllium.

1. *Thoriumverbindungen.*

a) Kaliumnitrid (KN_3) fällt weisses Hydroxyd ($Th(OH)_4$). Die Probe wird mit Ammoniak genau neutralisiert, mit Kaliumnitridlösung (0,2—0,3 gr im Liter) im geringen Überschuss versetzt und eine Minute lang gekocht. (Charakteristische Reaktion.) Wird ein Gemenge der Erden in dieser Weise geprüft, so fällt nur Thoriumhydroxyd aus.

b) Ammoniumcarbonat fällt weisses Carbonat, $Th(CO_3)_2$, das im Überschuss des Fällungsmittels löslich ist. Beim Erwärmen auf 50—60° trübt sich die Lösung, wird aber beim Erkalten wieder klar. (Unterschied von Cer, Lanthan, Didym.)

c) Oxalsäure oder Ammoniumoxalat fällt weisses Oxalat, welches nur in der Wärme von überschüssiger konz. Ammonoxalatlösung aufgenommen wird, dann aber, auch nach dem Erkalten, in Lösung bleibt. (Unterschied von Cer und Yttrium, deren Oxalate unlöslich bezw. schwerlöslich

6*

sind; von Zirkonium, dessen Fällung schon in der Kälte gelöst wird; von Beryllium, dessen Lösung durch Oxalsäure nicht verändert wird.)

d) Konz. Kaliumsulfatlösung fällt ein unlösliches Doppelsalz, welches aber in heissem Wasser leicht löslich ist.

e) Natriumthiosulfat fällt in der Siedehitze Thorhydroxyd und Schwefel. In gleicher Weise wird von den Erden nur noch Zirkon gefällt.

2. *Cerverbindungen.*

a) Strychnin in konz. Schwefelsäure (1 : 1000) gelöst, färbt eine mit Natronlauge zur Trockne verdampfte Cerlösung prachtvoll blau (Umkehrung der Sonnenschein'schen Strychninreaktion). E = 0,01 mg Cer.

b) Wasserstoffsuperoxyd bewirkt in, mit Ammoniumacetat versetzten Lösungen zuerst eine braunrote Färbung und alsdann einen gallertartigen Niederschlag. E = 1 : 100000. In ammoniakalischen Lösungen entsteht eine charakteristische, orangefarbige Fällung von Cerihydroxyd. E = 0,001 gr Ce in einem Liter.

c) Die Lösungen der weissen oder farblosen Cerosalze scheiden bei Zusatz von Natriumhypochlorit oder beim Einleiten von Chlor in Gegenwart von Alkali hellgelbes Cerihydroxyd (CeO_2, $3H_2O$) ab.

d) Die Lösungen der orangefarbigen oder roten Cerisalze werden durch schweflige Säure leicht reduziert und entfärbt. —

e) Baryumcarbonat schlägt in der Wärme nach und nach alles Cer (auch Thorium) aus dessen Lösung nieder.

Für die Prüfung gelegentlich erhaltener Niederschläge dienen noch folgende Angaben:

1) *Yttriumsalz*lösungen, welche mit Weinsäure versetzt sind, geben bei Zusatz von Natronlauge einen Niederschlag von Tartrat. (Charakteristischer Unterschied von Al, Be, Th, Zr.)

2) *Beryllium*salze werden durch Natronlauge (besser

Barytwasser) gefällt; das Hydroxyd löst sich aber im Überschuss der Lauge und wird beim Kochen der Lösung wieder ausgefällt. (Unterschied von Al.) Wird das Erhitzen in Gegenwart von Chlorammonium vorgenommen, so geht das Berylliumhydroxyd als Chlorid in Lösung. (Unterschied von allen übrigen Erden.)

3) *Zirkonium*salze geben mit Wasserstoffsuperoxyd einen weissen Niederschlag von Pentoxyd, Zr_2O_5.

Kaliumsulfat giebt einen weissen Niederschlag, welcher kalt gefällt löslich, heiss gefällt unlöslich in Salzsäure ist. (Unterschied von Th und Ce.)

4) Trennung von *Cer, Lanthan und Didym.* a) Die Oxyde werden in Chromsäurelösung aufgenommen, die Lösung wird verdampft und der Rückstand bei 110° getrocknet. Aus dem Salzgemisch wird Lanthan- und Didymchromat mit Wasser aufgenommen; Ceroxyd bleibt ungelöst.

b) Die Erden werden mit Kalilauge gefällt, hierauf wird Chlor in die Suspension der Hydroxyde eingeleitet. Cerihydroxyd bleibt hierbei ungelöst zurück.

Zwei Beispiele zeigen, in welcher Weise die Untersuchung auf seltene Erden in den Analysengang eingeschaltet und wie ein Gemisch von ausschliesslich seltenen Erden geprüft und analysiert wird.

Analyse von Monazitsand.

Der fein gepulverte Monazitsand (ca. 2 gr) wird durch Erhitzen mit konz. Schwefelsäure oder Kaliumbisulfat aufgeschlossen. Die Schmelze wird äusserst langsam in Eiswasser eingegossen, da sonst Krusten von wasserhaltigem Sulfat die Auflösung verhindern. Die abgeschiedene Kieselsäure (ev. mit Tantalsäure vermengt) wird abfiltriert und das Filtrat mit Schwefelwasserstoff auf Metalle der II. Gruppe geprüft und von diesen befreit. Nach dem Vertreiben des Schwefelwasserstoffes wird die Lösung mit Ammoniak fast neutralisiert und in Siedehitze mit 100 ccm einer kalt

gesättigten Ammonoxalatlösung versetzt. Man lässt über Nacht stehen und filtriert dann den *Niederschlag* von *Thor* und *Cer* ab; es können in der Lösung sein: P_2O_5, Fe, Mn, Al, Be, Y, Zr, Ca. Ammoniak fällt aus dieser Lösung die Metalle als Phosphate, welche durch Schmelzen mit Kaliumnatriumcarbonat aufgeschlossen werden. Die Schmelze wird in Wasser aufgenommen, wobei die Lösung auf *Phosphorsäure* und *Thonerde* geprüft wird, während der Rückstand in Schwefelsäure gelöst wird. Die Lösung wird mit Ammoniak gefällt und hierauf filtriert. Im Filtrat weist man den *Kalk* nach; die Hydroxyde werden in Salzsäure gelöst, ihre Lösung mit Ammoniak neutralisiert und nach Zusatz von Ammoniumcarbonat (um Be, Y, Zr in Lösung zu halten) mit Schwefelammonium gefällt. Der Niederschlag von *Eisen* und *Mangan* wird abfiltriert und die Lösung eine Stunde lang gekocht, wobei die seltenen Erden quantitativ gefällt werden. Die Erden löst man in Salzsäure, und fällt in der Kälte mit Natronlauge Yttrium und Zirkonium aus, während hierauf *Beryllium* durch einstündiges Kochen der alkalischen Lösung abgeschieden wird. Zur weiteren Trennung löst man Yttrium- und Zirkonhydrat in Salzsäure und sättigt die Lösung mit Kaliumsulfat. *Zirkonium* scheidet sich als unlösliches Doppelsulfat ab, während im Filtrat hiervon *Yttrium* mit Ammoniak gefällt wird.

Das Gemisch von Cer- und Thoriumhydrat löst man in Schwefelsäure, versetzt die mit Ammoniak neutralisierte Lösung in Siedehitze mit Ammoniumoxalat und kurz darauf noch mit einigen Cubikcentimetern einer Ammonacetatlösung. Beim Abkühlen fallen alle *Cermetalle* (Cer, Lanthan, Didym) aus, während *Thorium* in Lösung bleibt und hieraus mit Ammoniak abgeschieden wird.

Untersuchung von Thoriumnitrat.

Das Thoriumnitrat des Handels ist meist 99-prozentig; um daher die Beimengungen zu bestimmen, werden ca. 20 gr

des Präparates in Arbeit genommen und in ca. 3 Liter Wasser gelöst. Diese Lösung wird nach Zusatz von Natriumthiosulfat zum Kochen erhitzt, wobei alles *Thorium* mit Schwefel vermengt ausfällt. Aus dem Filtrate scheidet man die übrigen Erden durch Ammoniak und Filtration ab. Sie werden in Salzsäure gelöst, worauf man ihre neutralisierte Lösung mit Natriumacetat versetzt und mit Natriumhypochlorit kocht, um das *Cerium* als Cerihydroxyd abzutrennen. Das Filtrat wird mit Salzsäure angesäuert, gekocht und mit Ammoniak gefällt. Der Niederschlag wird wiederum in Salzsäure gelöst, dann zur Trockne verdampft, in wenig Wasser aufgenommen und mit Kaliumsulfat versetzt. Es fallen *Lanthan* und *Didym* als Doppelsulfate aus; *Yttrium* wird aus deren Filtrat mit Ammoniak abgeschieden.

Das Thoriumhydrat ist noch auf einen etwaigen Gehalt an *Zirkonium* zu prüfen. Man löst es in Salzsäure, filtriert vom Schwefel ab, verdünnt stark und fällt in der Wärme mit Oxalsäure. Nach 2 tägigem Stehen filtriert man vom Thoroxalat ab, dampft das Filtrat ein und glüht den Rückstand, um die Oxalsäure zu zerstören. Der Glührückstand wird nach dem Lösen in Salzsäure mit Flusssäure auf Thorium geprüft. Entsteht kein weisser Niederschlag, so wird direkt eine kleine Probe auf einem Uhrglas oder Objektträger verdunstet, der Salzrückstand mit einem Tropfen Wasser gelöst und ein Tropfen Kaliumbioxalatlösung zugesetzt, wobei nach dem Verdunsten die charakteristischen Krystalle von Zirkon-Kaliumoxalat unter dem Mikroskop beobachtet werden.

NB. Die Thoriumniederschläge sind durch zweimaliges Fällen zu reinigen und von den übrigen Erden zu trennen.

Zur Untersuchung der Glühstrümpfe werden nur deren Mittelstücke (ca. 12) benutzt, da die übrigen Teile mit anderweitigen Substanzen imprägniert sind. Man zieht das Gewebe mit salpetersäurehaltigem Wasser aus und schmilzt

den Rest mit Kaliumbisulfat. Die Schmelze wird in Wasser und Salzsäure gelöst und mit der Nitratlösung vereint wie früher untersucht.

Übersicht von Übungsanalysen.

Der Praktikant erhalte eine Auswahl von nachstehenden oder ähnlich zusammengestellten Beispielen für technische Analysen; die Anordnung sei so getroffen, dass ein jeder sämtliche Einzelprüfungen und wichtigen Trennungen genügend sich einüben und mit Sicherheit ausführen kann.

Metallurgische Rohmaterialien und Erzeugnisse.

Eisenerze: Spateisenstein, Brauneisenerz, Roteisenstein, Magneteisenstein.
Roheisen prüfen auf C, S, Si, Mn, Cr.
Eisenschlacke, Kiesabbrände.
Kupfererze: Kupferkies, Buntkupferkies, Kupferglanz, Fahlerz, Kupferschiefer, Schwarzkupfer; Kupfersteine und Speisen.
Bleischlacken: prüfen auf PbO, $PbSO_4$, SiO_2 etc.
Werkblei, Hartblei.
Zinkerze: Zinkblende, Zinkspat, Kieselzinkerz.
Rohzink, Bodenzink.
Nickelerze.
Realgar.
Legierungen: Britanniametall.
Letternmetall.
Tombak.
Lagermetall.

Rohmaterialien und Erzeugnisse der chemischen Industrie.

Kaliindustrie:
Kainit, Carnallit. Die verschiedenen Stassfurter Salze. Salzlaugen.
Chlorkalium für Pottasche und Chlorat: prüfen auf NaCl.

Chlorkalium für Salpeterfabrikation: prüfen auf $MgCl_2$.

Soda- und Alkaliindustrie:

Natriumsulfat prüfen auf freie Säure und Eisenoxyd (fuchsiges Sulfat).

Kohle prüfen auf FeS_2.

Rohsoda. (50 gr-Probe.)

Sodarohlauge prüfen auf 12 Säuren.

Regenerierung des Schwefels: Schwefellauge.

Ammoniak-Soda: Bicarbonat-Mutterlauge.

Technisches Ätznatron.

Säureindustrie:

Salzsäure (techn.) prüfen auf H_2SO_3, H_2SO_4, Fe, As.

Salpetersäure:

Salpeter (Refraktionsgrade = °/₀ an unlöslichen Bestandteilen), techn. Säure.

Saures Sulfat prüfen auf HNO_3-gehalt.

Schwefelsäure:

Kiese: Zu berücksichtigen ist hierbei, dass

Ca, Ba Schwefel binden,

Pb-, Zn-Sulfide nicht zersetzt werden,

SiO_2 ein störendes Verknistern hervorruft,

Cu den Wert der Abbrände beeinflusst,

CO_2-gehalt ein Beweis für Anwesenheit von Erdalkalien ist.

Kammersäure: Gehalt an Stickstoffsäuren.

Technische Schwefelsäure.

Chlor und Chlorkalk:

Braunstein: MnO, Alkali, CaO, FeO, Carbonate binden Salzsäure; $BaSO_4$ und SiO_2 erschweren mechanisch die Einwirkung.

Weldonschlamm.

Metallsalze:

a) Beizen:

Schwarz-, Rotbeize.

Antimonsalz, Brechweinstein, Argol.

Fluorchrom.

(Säuren: Borylschwefelsäure (Egalisol).
Kieselfluorwasserstoffsäure und deren Salze.)

b) Mineralfarben:

Chromorange.

Bleiweiss, prüfen auf Mennige, Ziegelmehl, Thon.

Ocker, prüfen auf Pb und Cr.

Zinnober, prüfen auf Verfälschungen.

Bisterfärbung (Tuchprobe).

c) Pharmaceutische Präparate:

Bismutum salicylicum, prüfen auf: HCl, H_2SO_4, Pb, Cu.

Bismutum subnitricum, prüfen auf: Pb, Cu, As, NH_3, Cl, H_2SO_4.

Hydrargyrum chloratum, prüfen auf Verunreinigungen.

Liquor Ferri sesquichlorati, prüfen auf As, $FeCl_2$, Eisenoxychlorid, Cl, HCl, HNO_3, H_2SO_4.

d) Grünspan prüfen auf Thon, Bimsstein, Ocker, Sand, $CaSO_4$, $CaCO_3$.

e) Untersuchung der Oxydationslaugen, die von der Fabrikation organischer Verbindungen herrühren.

Ammonsalze:

Sulfat, prüfen mehrerer Proben auf Rhodanammoniumgehalt.

Carbonat, prüfen auf H_2SO_4, Cl und nicht flüchtige Beimengungen.

Elektrochemische Produkte:

Baryumsuperoxyd.

Laugen oder Produkte der Hypochlorit- und Chloratdarstellung.

Düngemittel:

Superphosphat.

Ammoniaksuperphosphat.

Knochenmehl, Rohphosphate.

Glasfabrikation:

Kali- und Bleiglas.

Kalk, Soda, Sulfat, Bleisuperoxyd, Mangansuperoxyd, prüfen auf Eisengehalt.

Cement, Kalk, Strontianit.

Thonmergel.

Thon.

Kalkstein, auf Magnesiagehalt prüfen (Mg bewirkt starkes Treiben des Cementes).

Cement.

Thonwaren:

Analyse einer Glasur; zu berücksichtigen sind: Bleioxyd, Soda, Borax, Kreide und die Metalloxyde.

Thongefäss prüfen auf Bleigehalt.

Tinte:

Blauholz- und Eisengallustinte.

Lithopone.

Anilinfarben:

Analyse der Coupage: Man prüfe eine verdünnte Lösung des Farbstoffes oder den Rückstand des alkoholischen Auszugs; zu berücksichtigen sind: Na_2SO_4, Na_2CO_3, NaCl, K_2CO_3.

Analyse von Eosinen: Prüfen auf Chlor, Brom und Jod. Man fälle zuerst die Eosinsäure durch Ansäuern aus.

Färbereierzeugnisse:

Prüfen von Tüchern auf die Beize: Die Asche der Probe ist auf Al, Cr, Fe, Sn, Cu zu untersuchen.

Der Nachweis kann auch durch Einlegen der Probe in Chlorkalklösung erbracht werden; Probe farblos Al, Sn; ockerfarbig: Fe.

Chrom geht teilweise als Calciumchromat in Lösung.

Bleichflüssigkeiten.

Papier:

Prüfen auf Füllmasse.

Farbstoff in Chromopapier.

Siccative:

Prüfen auf die Metalloxyde (z. B. Mn, Pb etc.).

Gewürze und Mehl:

Untersuchung der Asche.

Bei Gewürzen prüfen auf das in 10%iger Salzsäure Unlösliche (Sand); bei Mehl auf $BaSO_4$, $CaSO_4$ etc.

Seifen:

Alkali.

Untersuchung des in Alkohol unlöslichen Rückstandes (ev. NaCl, Na_2CO_3, $CaCO_3$, $CaSO_4$, Na_2SiO_3 etc.).

Leuchtgas:

Gaswasser prüfen auf 7 Säuren.

Gasreinigungsmasse mit 8—9% Blau.

Wasser:

Trinkwasser: Prüfen auf NH_3, N_2O_3, HNO_3, Erdalkalien und organische Stoffe.

Mineralwasser.

Abwässer.

Kohle:

Aschengehalt.

Anhang.

Toxikologische Analysen.

I. Untersuchung auf metallische Gifte.

Die zu untersuchende Probe wird zur Zerstörung der organischen Substanz in einer Porzellanschale vorsichtig mit Kaliumchlorat und Salzsäure auf dem Wasserbade erwärmt. Ist dies erreicht und überschüssiges Chlor vertrieben, so filtriert man ab und behandelt im übrigen Filtrat und Rückstand, wie nachstehend angegeben:

A) *Lösung* (Filtrat):

Vorprüfung: mit Kupfer auf Quecksilber,
mit Eisen auf Kupfer.

Aufarbeitung:

Die Lösung kann Sb, Sn, Hg, Cu, Pb, Zn, Cr, Ba als Chloride,

As als Arsensäure enthalten.

Man fügt verdünnte Schwefelsäure hinzu und wartet 10 Minuten, damit sich ein entstandener Niederschlag gut abscheiden kann, und filtriert alsdann.

Niederschlag: $BaSO_4$, $PbSO_4$.

Dem Niederschlag wird mit basisch weinsaurem Ammon das Blei entzogen und letzteres in seiner Lösung mit H_2S oder $K_2Cr_2O_7$ nachgewiesen.

Der ungelöste Anteil wird mit $KNaCO_3$ aufgeschlossen und das Baryum wie üblich charakterisiert.

Filtrat: Das Filtrat wird mit 5—10 gr Natriumsulfit (oder wässeriger SO_2-lösung) bis zum beginnenden Sieden erhitzt, ca. 30 Minuten auf einer, dem Siedepunkte nahen Temperatur erhalten und dann in der Wärme Schwefelwasserstoff in langsamem Strome eingeleitet. Der Niederschlag wird abfiltriert und oberflächlich ausgewaschen. Das Filtrat wird mit Ammoniak alkalisch gemacht, worauf man Schwefelwasserstoff einleitet und mit Essigsäure ansäuert. Der etwa entstandene Niederschlag, welcher sich durch Erwärmen zusammenballt, wird abfiltriert und ausgewaschen. Die beiden Niederschläge können vereinigt werden.

NB. Das Einleiten von H_2S ist im Erlenmeyer-Kolben vorzunehmen.

Es würden hierbei *gefällt* als Sulfide } As, Sb, Sn, Cu, Hg, Pb in mineralsaurer, Zn in essigsaurer Lösung.

In der *Lösung* verbleibt Cr (als Chromacetat), welches nach dem Eindampfen mit Na_2CO_3 und KNO_3 verschmolzen und als Chromat erkannt wird.

Der Sulfid-Niederschlag wird mit Schwefelammonium behandelt:

Lösung: As, Sb, Sn, als Sulfosalze nebst einer Spur von CuS. Die Lösung wird eingedampft, mit Salpetersäure digeriert und abgeraucht. Den Verdampfungsrückstand

schmilzt man mit Soda und Natriumnitrat. Die Schmelze wird mit Wasser angerührt und die Flüssigkeit nach dem Einleiten von Kohlensäure (oder Zusatz von $NaHCO_3$) filtriert.

Lösung: Na_3AsO_4.

Die Lösung wird mit verdünnter Schwefelsäure abgedunstet, bis weisse Nebel auftreten; dann prüft man sie unter Zusatz von Wasser auf Arsen im Marsh-Apparat.

Rückstand: $Na_2H_2Sb_2O_7$, SnO_2, CuO.

(Vorprobe auf Sb: mittels des Metallbeschlages auf Platin.)

Der Rückstand und die Asche des Filters werden mit Cyankalium geschmolzen. Der Rückstand kann auch vorteilhaft in Salzsäure gelöst, mit einigen Tropfen Schwefelsäure verdampft und dann zur Reduktion von Sb und Sn geschmolzen werden. Die Schmelze wird in Wasser aufgenommen, die Metallteile trennt man ab und löst diese in Salzsäure.

Sn in Lösung in Form von $Sn^{\cdot\cdot}$-Ionen wird mit $HgCl_2$ nachgewiesen. Zur Trennung von Sb und Cu verdampft man mit etwas konz. Salpetersäure, bringt alsdann

Cu mit Wasser als $Cu(NO_3)_2$ in Lösung und führt die Antimonsäure (ungelöster Rückstand) durch Königswasser in Antimonchlorid über.

Sb-nachweis: durch Verdünnen der Lösung wird Antimonoxychlorid abgeschieden.

Rückstand: Hg, Pb, Cu, Zn als Sulfide.

Der Niederschlag wird samt dem Filter in Salzsäure unter Zusatz von $KClO_3$ gelöst; hierauf filtriert man, übersättigt mit Ammoniak und leitet Schwefelwasserstoff ein. Erhaltener Niederschlag wird abfiltriert (ausgewaschen bis zum Verschwinden der Chlorreaktion) und dann mit Salpetersäure erwärmt:

Lösung: Pb, Cu, Zn als Nitrate:

Eindampfen mit einigen Tropfen verd. Schwefelsäure, um die Salpetersäure zu verjagen. Der Rückstand wird in Wasser aufgenommen und ausgeschiedenes $PbSO_4$ abfiltriert.

Das Filtrat übersättigt man mit Ammoniak, um etwa vorhandenes Eisen zu fällen, und scheidet dann nacheinander:

Cu mit Schwefelwasserstoff in saurer Lösung,

Zn mit Schwefelwasserstoff in ammoniakalischer Lösung ab.

Rückstand: HgS.

Das Sulfid wird in Königswasser gelöst; nach dem Abdunsten der Säure prüft man (Seite 33) auf Hg.

B) *Rückstand.* $PbSO_4$, $BaSO_4$ (Spuren von Arsen), organische Substanzen.

Der Rückstand wird mit Natriumkaliumsalpeter und Soda geschmolzen. Die Schmelze nimmt man in Wasser auf und fügt Natriumbicarbonat hinzu oder leitet Kohlensäure ein, um freies Ätzalkali in Carbonat zu verwandeln. Das Gemisch wird filtriert und ausgewaschen bis zum Verschwinden der Schwefelsäurereaktion.

Lösung: Na_3AsO_4; Nachweis wie früher.

Rückstand: $BaCO_3$, $PbCO_3$; in Salpetersäure lösen und

Pb fällen mit Schwefelwasserstoff,

Ba fällen mit Schwefelsäure.

II. Untersuchung auf flüchtige Gifte.

Als mit Wasserdämpfen flüchtige Gifte sind an erster Stelle Phosphor und Cyan, dann noch Chloroform, Phenol und Alkohol bei der Analyse zu berücksichtigen. Das Auffinden der gleichfalls flüchtigen Alkaloide Nikotin, Coniin, Sparteïn wird später erörtert werden.

Die Untersuchung auf flüchtige Gifte wird in folgender Weise ausgeführt:

Die Substanz wird in kleine Stücke zerschnitten, mit Wasser zu einem feinen Brei angerührt und nach dem Ansäuern mit Weinsäure abdestilliert. In Proben des Destillates wird auf die einzelnen Möglichkeiten geprüft.

Die Destillation zur Entfernung des Phosphors aus dem Substanzbrei erfolgt in einem besonderen Destillierapparat und wird im Dunkeln vorgenommen. Der Destillierkolben steht in einem Ölbad und trägt eine Kühlvorrichtung aus einem 45 ccm hohen Steigrohr, welches dann umgebogen 70 ccm lang horizontal verläuft und schliesslich in einem absteigenden Kühler endet. Als Vorlage dient eine Lösung von Silbernitrat, in welche das Kühlrohr eintaucht. Der Destillierkolben steht in Verbindung mit einem Kohlensäureapparat.

Prüfung auf:

Phosphor: Der Substanzbrei im Kolben wird zum Sieden erhitzt; hierbei lässt sich im gegebenen Fall während der Destillation des Phosphors ein charakteristisches Leuchten beobachten, gleichzeitig wird aus der Silberlösung schwarzes Phosphorsilber gefällt. Nachdem das Leuchten beobachtet worden ist, treibt man den Rest der Phosphordämpfe durch einen Kohlensäurestrom über und erwärmt die vorgelegte Flüssigkeit mit etwas Chlorwasser oder Kaliumchlorat und Salzsäure, um den Niederschlag zu oxydieren, worauf ev. noch der Rest des Silbers mit Salzsäure zu fällen ist. Die filtrierte Flüssigkeit wird wie üblich mit Magnesiamischung auf Phosphorsäure geprüft.

Cyan: 1) Man setzt zu dem alkalisch gemachten Destillat frische Ferrosulfatlösung, schüttelt einige Minuten um, säuert an und fügt einen oder mehrere Tropfen Eisenchloridlösung hinzu. Es würde hierbei ein Niederschlag von Berliner Blau entstehen.

Die Reaktion ist ohne irgend welches Erwärmen auszuführen. (E = 1 : 50 000.)

2) Ausführung der Rhodanreaktion siehe früher.

Chloroform: Man erwärme die Probe mit etwas Anilin und einigen Tropfen alkoholischer Kalilauge. Chloroform bedingt Bildung von penetrant riechendem Isonitril. E = 1 : 6000.



$$CHCl_3 + C_6H_5NH_2 + 3KOH = C_6H_5.NC + 3KCl + 3H_2O.$$

Phenol: 1) Bromwasser fällt weisses Tribromphenol. E = 1 : 50 000.

2) Millon's Reagens (salpetersäurehaltiges Mercuronitrat) erzeugt in Phenollösung eine Rotfärbung, wenn diese mit einigen Tropfen des Reagens zum Kochen erhitzt und mit soviel Salpetersäure versetzt wird, dass eine etwaige Fällung wieder in Lösung geht.

Alkohol: Die Probe wird mit wenig Jod versetzt und hierauf mit Alkalilauge nahezu entfärbt. Beim Erwärmen der Lösung auf 60° scheidet sich Jodoform ab, welches an Geruch, Farbe und Krystallform zu erkennen ist.





Qualitative Analyse organischer Verbindungen.

Einleitung.

DIE Bedeutung und der Umfang der Forschungen und industriellen Bestrebungen auf dem Gebiete der organischen Chemie fordern, dass sich der Chemiker auch für diesen Teil seiner Wissenschaft eine gute analytische Ausbildung aneigne. Im Vergleich zu der Analyse anorganischer Körper hat es der Chemiker im vorliegenden Falle mit Reaktionen verwickelterer Art zu thun. Diese veränderten Verhältnisse sind bedingt durch den bestimmenden Einfluss, welchen die Konstitution organischer Verbindungen bei Reaktionen ausübt und welcher selbst im engsten Kreis ähnlicher Körper mit gemeinsamen Gruppen (Atomgruppen) von Fall zu Fall Änderungen bedingt. Die organischen Reaktionen verlaufen selten allein; der Analytiker wird daher mehr oder minder noch mit rückläufigen Reaktionen (z. B. Esterbildung und Zersetzung des Esters in Säure und Alkohol durch das bei der Reaktion gebildete Wasser) oder Nebenreaktionen, bei welchen eine weitere Umsetzung der ursprünglichen Stoffe oder des Produktes erfolgt, zu rechnen haben. Er beobachtet daher meist nur einen Gleichgewichtszustand, welcher bei den einzelnen Reaktionen von den jeweilig vorhandenen,

wirksamen Mengen abhängig ist. Den numerischen Ausdruck findet diese Beziehung in der Ausbeute an Produkt. Es ist daher bei organischen Reaktionen die praktische Anordnung der Versuche wesentlich entscheidend und wohl zu beachten. Wurde bei Umsetzungen anorganischer Körper, wo dies nur angängig war, das Wasser als Lösungsmittel verwendet, so dient bei organischen Verbindungen vorwiegend Alkohol und Äther zu diesem Zweck, wenn nicht durch Zusammenschmelzen der Materialien eine direkte Vereinfachung geboten wird. Der Reaktionsverlauf ist wie schon früher angegeben zu überwachen. Das Abtrennen und Reinigen der Produkte beruht auf physikalischen oder chemischen Scheidungsmethoden. Die Letzteren suche der Praktikant selbst auf, denn er findet die nötigen Daten in den Reaktionsübungen und speziellen Prüfungen, und weise seine Kenntnisse sowie Auffassung von diesem allgemeinen Gesichtspunkte aus bei Besprechungen nach. Die physikalischen Methoden hingegen sind den Praktikanten in Gemeinschaft zu zeigen. Es werden hierbei zu berücksichtigen sein:

Destillieren einer in Äther gelösten Substanz.

Fraktionieren eines Flüssigkeitsgemisches.

Abdestillieren eines Öles mit Wasserdampf.

Ausschütteln einer wässerigen Substanz-Lösung mit Äther.

Ausziehen eines Gemisches fester Körper mit Äther. Im Gegensatz hierzu: Herauslösen eines leicht löslichen Anteiles aus einem solchen Gemisch.

Umkrystallisieren von Körpern aus Wasser oder Alkohol. Im Anschluss hieran: Bestimmung von Schmelzpunkten organischer Verbindungen.

Das Verständnis der Reaktionen erleichtere man vor allem durch Aufzeichnen der Konstitutionsbilder der ursprünglichen und der entstandenen Verbindung, während der Umsatz nach Mengenverhältnissen durch Formeln

ausgedrückt werde. Aus der Gesamtheit der Versuche stelle man diejenigen Reaktionen zusammen, welche einen allgemeineren analytischen Wert haben.

Die Anordnung der Übungen kann bei der grossen Mannigfaltigkeit nicht so schematisch kurz gefasst werden als wie bei der Analyse anorganischer Verbindungen. Die Analysen betreffen sozusagen nur spezielle Fälle, da praktisch stets nur eine gewisse Reihe von Möglichkeiten vorliegen wird, welche durch die Darstellung oder Verwendung des Produktes gegeben ist. Andererseits lässt sich das Gelernte allgemein dazu verwerten, Reaktionen in ihrem Verlaufe zu prüfen und zu kontrollieren.

Die Ausführung der Übungen ist so gedacht, dass nach dem Selbststudium der Reaktionen, die für jedes Handelsprodukt üblichen speziellen Prüfungen in Form von Übungsanalysen ausgegeben und zugeteilt werden. Die Reaktionen sind mit so kleinen Mengen auszuführen, dass sie im Reagensglas oder kleinen Erlenmeyer-Kolben vorgenommen werden können, wenn nicht ausdrücklich etwas Anderes vermerkt ist. Der Praktikant eigne sich eine gewisse Leichtigkeit im Experimentieren an und unterrichte sich darüber, was bei einer Reaktion entscheidend und was hierbei in weiten Grenzen variierbar ist. Er vergegenwärtige sich, dass es drei Hauptrichtungen von organischen Arbeiten giebt:

1) das analytische Arbeiten,

2) das wissenschaftlich-präparative Arbeiten, welches an erster Stelle den Zusammenhang von Theorie und Beobachtung klarlegen soll,

3) das fabrikatorisch-präparative Arbeiten, welches den Verlauf der Reaktionen nur vom quantitativen Standpunkte und von dem speziellen Gesichtspunkte der technischen Ausführbarkeit und Installation studiert. —

Zur Verhütung unvorsichtigen Arbeitens ist es geboten, die Destillationsarbeiten selbst der kleinsten Mengen nur

an einem sicheren, allgemeinen Arbeitsplatz ausführen zu lassen, wo der Praktikant das Nötige als festes Inventar finde. Leicht brennbare Stoffe sind nur in kleinen Mengen vorrätig zu halten.

Als allgemeines Hilfsmittel finde der Studierende auch ein umfassendes Werk der organischen Chemie an einem Lesepult jederzeit zur Verfügung.

Qualitative Elementar-Analyse organischer Verbindungen.

Ein organisches Präparat, dessen Zusammensetzung und Konstitution bestimmt werden soll, prüft man zuerst auf seine elementaren Bestandteile, wobei einerseits die Nichtmetalle H, O, N, Cl, Br, J, S und P, andererseits die Metalle im speziellen nachzuweisen sind. Die Nichtmetalle werden in Einzelproben der Substanz bestimmt, die Metalle hingegen in dem Verbrennungsrückstand der organischen Verbindung, also in der Asche.

1. *Wasserstoff.*

Die mit frisch geglühtem Kupferoxyd gemischte Substanz entwickelt beim Glühen in einer beiderseits offenen Röhre Wasser, welches sich an den kälteren Teilen der Röhre niederschlägt.

2. *Stickstoff.*

a) Die Substanz wird mit einer kleinen Menge metallischen Natriums erhitzt und das heisse Probierröhrchen hierauf in Wasser getaucht, wobei es zersplittert und der Inhalt in Lösung geht. Man filtriert, versetzt mit einigen Tropfen Ferro- und Ferrisalzlösung und erwärmt gelinde; nach einigen Minuten säuert man mit Salzsäure an. Bei Anwesenheit von Stickstoff erhält man auf diese Weise

einen Niederschlag von Berliner Blau, da die zu prüfende Substanz vorher in eine Cyanverbindung verwandelt wurde.

b) Der Stickstoff lässt sich auch meist in Form von Ammoniak nachweisen, wenn die Substanz mit Kalk geglüht wird, oder als Stickoxyde, wenn die Probe in ein zum Glühen erhitztes Rohr (Glühröhrchen) eingetragen wird (Nitrokörper).

3. *Chlor, Brom, Jod.*

Die Halogene sind selten direkt mit Silbernitrat nachzuweisen. Man prüft auf sie, indem man

a) die Probe, mit chlorfreiem Ätzkalk gemischt, im Rohr glüht. Nach dem Erkalten löst man den Kalk in Wasser und verdünnter Salpetersäure und setzt Silbernitrat zur filtrierten Lösung.

b) Die Substanz wird mit etwas reinem Kupferoxyd am Platindraht erst in der äusseren, dann in der inneren Flamme eines Bunsenbrenners erhitzt. Halogene (selbst in Spuren) bewirken eine Grünfärbung der Flamme.

4. *Schwefel.*

Die Substanz wird mit Soda und Salpeter geschmolzen, die Schmelze in Wasser gelöst, angesäuert und die durch Oxydation des Schwefels entstandene Schwefelsäure mit Chlorbaryum nachgewiesen.

5. *Phosphor.*

Der Nachweis erfolgt wie bei Schwefel; die erhaltene Phosphorsäure wird mit Magnesiamischung gefällt.

6. *Metalle.*

Die organische Substanz wird durch Glühen (Veraschen) oder bei flüchtigen Verbindungen durch Erhitzen mit Chromsäure und konz. Schwefelsäure im offenen, mit

rauch. Salpetersäure im geschlossenen Rohr zerstört. Der Rückstand wird in üblicher Weise auf Metalle untersucht.

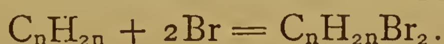
Qualitativer Nachweis der wichtigsten Atomgruppen und des Aufbaues organischer Verbindungen.

1. Bindung der Kohlenstoffatome in organischen Verbindungen, speziell Kohlenwasserstoffen.

A) Die Kohlenstoffatome sind in offener Kette aneinandergereiht (aliphatische Verbindungen):

1) mit einfacher Bindung $\equiv C - C \equiv$. Diese gesättigten Verbindungen werden von Brom nicht angegriffen.

2) mit doppelter Bindung $= C = C =$.
Diese ungesättigten Verbindungen lagern direkt und glatt je zwei Bromatome für eine doppelte Bindung an:



$$C_nH_{2n} + 2Br = C_nH_{2n}Br_2.$$

z. B. Amylen wird in Schwefelkohlenstofflösung tropfenweise mit einer gleichen Lösung von Brom versetzt, bis Entfärbung nicht mehr eintritt. Die Lösungen sind mit Eis zu kühlen.

3) mit dreifacher Bindung $- C \equiv C -$.
Derartige Körper geben mit ammoniakalischer Silber- oder Kupferchlorürlösung metallhaltige Niederschläge, z. B. Acetylen (etwas Calciumcarbid mit Wasser im Entwicklungskolben zersetzt) fällt aus ammoniakalischer Silberlösung gelblichweisses Acetylensilber, C_2Ag_2, aus ammoniakalischer Kupferchlorürlösung rotbraunes Acetylenkupfer, $C_2H_2Cu_2O$. (Vorsicht: Die trockenen Niederschläge sind explosiv, können aber leicht durch Säuren unter Rückbildung der Kohlenwasserstoffe unschädlich gemacht werden.)

B) Die Kohlenstoffatome sind zu einem Ring geschlossen mit:

1) einfachen Bindungen (Hydroaromatische Verbindungen).
Derartige Körper werden von Salpeterschwefelsäure nicht angegriffen.

2) mit teilweise doppelten Bindungen im Kern (Aromatische Verbindungen).

a) Sie nehmen langsam Brom unter Bromwasserstoffentwicklung auf.

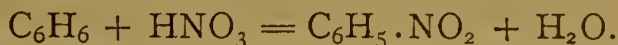
z. B. Benzol werde mit etwas Brom geschüttelt:



$$C_6H_6 + 2Br = C_6H_5Br + HBr.$$

b) Salpeterschwefelsäure verwandelt sie in ihre Nitroderivate.

z. B. Benzol wird mit Nitriergemisch (1 T. HNO_3 + 3 T. konz. H_2SO_4), ev. unter Kühlung, geschüttelt. Ist die Einwirkung erfolgt, so wird in viel Wasser gegossen, wobei sich das Nitrobenzol am Boden abscheidet:



$$C_6H_6 + HNO_3 = C_6H_5.NO_2 + H_2O.$$

Das gewaschene Produkt wird auf Stickstoff und Nitrogehalt geprüft.

C) Die Kohlenstoffatome sind zu einem Ring geschlossen und bilden ausserdem noch eine offene Seitenkette, wobei in letzterer

1) nur einfache Bindungen vorhanden sind: Verhalten wie B) 2.

2) teilweise doppelte Bindungen vorkommen:

Diese Körper lagern zuerst glatt Brom in der Seitenkette an und nehmen weiteres Brom unter Bromwasserstoffentwicklung auf.

z. B. Eine Lösung von Zimmtsäure in Chloroform wird mit einer Bromlösung versetzt, so lange direkt Entfärbung erfolgt, alsdann wird ein Überschuss von Brom eingetragen. Unter Entweichen von Bromwasserstoff tritt hierbei langsam Brom in den Kern:



$$C_6H_5.CH = CH.CO.OH + 2Br$$



$$= C_6H_5.CHBr.CHBr.CO.OH.$$



$$C_6H_5.CHBr.CHBr.CO.OH + 2Br$$



$$= C_6H_4Br.CHBr.CHBr.CO.OH + HBr.$$

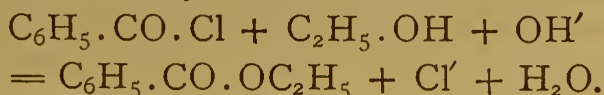
2. *Die Hydroxylgruppe.* — OH.

A) Derivate der Fettreihe:

1) Alkalien und Erdalkalien in wässeriger Lösung vereinigen sich nur mit den mehratomigen Alkoholen zu Alkoholaten.
z. B. Eine Zuckerlösung werde mit überschüssiger Kalkmilch gekocht, alsdann vom Kalk abfiltriert, worauf man den Kalk im Filtrat durch Einleiten von Kohlensäure fällen kann.

2) Die niedrig-molekularen, einatomigen Alkohole geben mit Chlorcalcium krystallinische Verbindungen.
z. B. Äthylalkohol löst getrocknetes Chlorcalcium unter Erwärmung. Beim Abdampfen der Lösung hinterbleibt ein Additionsprodukt $[CaCl_2, 3C_2H_5.OH]$, welches beim Erhitzen auf einem Platinblech seinen Alkoholgehalt unter Aufblähen abgiebt.
Amylalkohol verbindet sich nicht mit Chlorcalcium.

3) Benzoylchlorid verwandelt die Alkohole in ihre Benzoësäureester, welche unlöslich in Wasser und somit leicht auffindbar sind. —
Äthylalkohol wird mit überschüssiger 10%iger Natronlauge und Benzoylchlorid unter guter Kühlung geschüttelt. Der Ester wird zur Isolierung und Reinigung in Wasser eingegossen, wenn das Gemisch nicht mehr nach Benzoylchlorid riecht.



$$C_6H_5.CO.Cl + C_2H_5.OH + OH' = C_6H_5.CO.OC_2H_5 + Cl' + H_2O.$$

(Schotten-Baumann'sche Reaktion.)
Natronlauge scheidet in der Wärme den Alkohol wieder ab, indem es den Ester verseift:



$$C_6H_5.CO.OC_2H_5 + OH' = C_6H_5.CO.O' + C_2H_5.OH.$$

B) Aromatische Verbindungen.

1) Alkalilauge löst die Phenole.

Man löse Phenol in verdünnter Natronlauge und fälle wiederum durch Ansäuern mit Salzsäure.

2) Benzoylchlorid verhält sich wie unter A) 3.

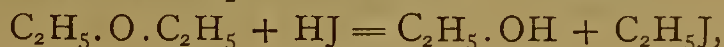
Zur allgemeinen Unterscheidung der fetten und aromatischen Verbindungen dient meist deren Verhalten gegen Oxydationsmittel und gegen verdünnte Salpetersäure bezw. Nitriergemische.

3. *Die Oxyalkylgruppe* (*Äther*). — OR^I.

1) Metallisches Natrium erzeugt keine Wasserstoffentwicklung. (Unterschied von Alkoholen und Säuren.)

2) Natronlauge ist ohne Einwirkung. (Unterschied von den Estern.)

3) Jodwasserstoff spaltet die Äther in Alkohol und Jodid:



$$C_2H_5.O.C_2H_5 + HJ = C_2H_5.OH + C_2H_5J,$$

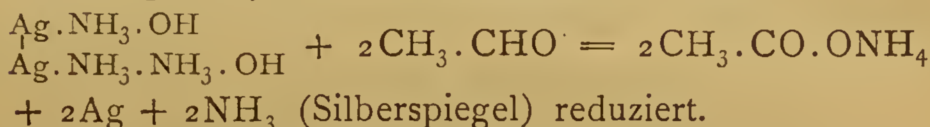
z. B. 0,5 gr Äther werden mit 10 ccm Jodwasserstoffsäure im Einschmelzrohr während 2 Stunden auf 130° erhitzt (im Schiessofen). Nach dem Erkalten und Abkühlen wird das Rohr geöffnet und sein Inhalt in ein Destillierkölbchen gebracht, welch' letzteres in Verbindung mit 2 Vorlagen ist. Die Vorlagen enthalten als Waschflüssigkeit für das abdestillierende Jodid 1) Wasser mit etwas amorphem Phosphor, 2) eine Lösung von 2—3 gr Silbernitrat in wässerigem Alkohol (80°/₀). (Das Nitrat wird in wenig Wasser gelöst und diese Lösung alsdann mit Alkohol verdünnt.) Der Destillierkolben und die erste Vorlage werden zur Vertreibung des Jodids auf dem Wasserbade erhitzt, indem man gleichzeitig einen Kohlensäurestrom durch den ganzen Apparat leitet. Die Silberlösung trübt sich und scheidet einen weissen Niederschlag einer Doppelverbindung von AgJ und $AgNO_3$ ab. Nach beendigter Destillation trägt man den Inhalt der zweiten Vorlage in einen halben Liter Wasser ein und giesst die Flüssigkeit von dem

Niederschlag ab. Dieser hinterlässt nach dem Digerieren mit heisser verdünnter Salpetersäure (ca. 20—30 ccm) reines Jodsilber.

Hochsiedende Verbindungen (z. B. Ester) werden durch zweistündiges Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure (sp. Gew. 1,7) im Ölbade direkt im Destillierkolben zerlegt.

4. *Die Aldehydgruppe.* $—C{\lessgtr}^{O}_{H}$.

1) Fehling'sche Lösung und ammoniakalische Silberlösung werden durch Aldehyde unter Abscheidung von Kupferoxydul resp. metallischem Silber

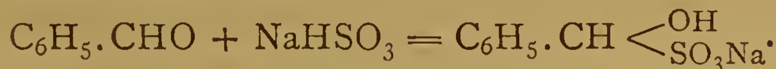


$$\begin{matrix} Ag.NH_3.OH \\ Ag.NH_3.NH_3.OH \end{matrix} + 2CH_3.CHO = 2CH_3.CO.ONH_4$$

$+ 2Ag + 2NH_3$ (Silberspiegel) reduziert.

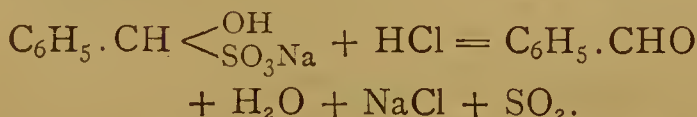
2) Eine Fuchsinlösung, welche durch Zusatz von wässeriger schwefliger Säure gerade entfärbt worden ist, giebt mit Aldehyden eine charakteristische violette Färbung.

3) Mit Natriumbisulfit vereinigen sich die Aldehyde zu krystallinischen, in Wasser leicht, in Alkohol schwer löslichen Additionsprodukten. Auf diese Weise lassen sich Aldehyde leicht aus Gemischen mit anderen Verbindungen entfernen. — Benzaldehyd, mit einer konz. Natriumbisulfitlösung geschüttelt, verwandelt sich in einen Krystallbrei:



$$C_6H_5.CHO + NaHSO_3 = C_6H_5.CH{<}^{OH}_{SO_3Na}.$$

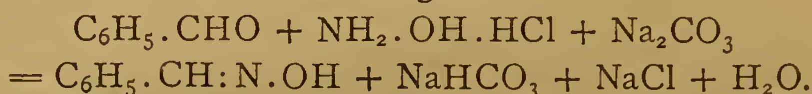
Aus den Additionsprodukten wird der Aldehyd durch Erwärmen mit Säuren oder Soda wieder freigemacht:



$$C_6H_5.CH{<}^{OH}_{SO_3Na} + HCl = C_6H_5.CHO$$
$$+ H_2O + NaCl + SO_2.$$

4) Mit Hydroxylamin findet Umsetzung zu Aldoxim $—C{\lessgtr}^{N.OH}_{H}$ statt.

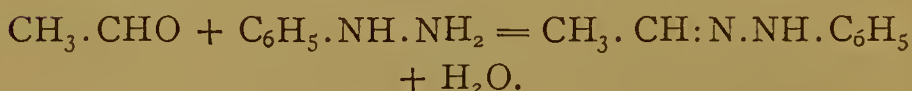
Man lässt annähernd gleiche Teile von salzsaurem Hydroxylamin und Soda oder Natronlauge in wässeriger Lösung auf den Aldehyd in der Kälte einwirken. In Wasser unlösliche Aldehyde verdünnt man mit Alkohol, so dass für die Reaktion eine klare Lösung erhalten wird. Nach längerem Stehenlassen wird das Oxim ausgeäthert oder (bei NaOH-lösung) direkt durch Ansäuern mit Salzsäure oder durch Einleiten von Kohlensäure gefällt:



$$C_6H_5.CHO + NH_2.OH.HCl + Na_2CO_3$$
$$= C_6H_5.CH:N.OH + NaHCO_3 + NaCl + H_2O.$$

5) Phenylhydrazin fällt Hydrazone $-C{=N-NH.C_6H_5 \atop \diagdown H}$.

In eine Lösung, die gleiche Teile salzsaures Phenylhydrazin und Natriumacetat in der zehnfachen Menge Wasser enthält, trage man den Aldehyd ein. Das Hydrazon wird als Öl (Aldehyde der Fettreihe) oder als krystallinischer Niederschlag (aromatische Reihe) abgeschieden; ev. ist zu erwärmen oder der Aldehyd (wenn er in Wasser unlöslich ist) mit Alkohol zu verdünnen:



$$CH_3.CHO + C_6H_5.NH.NH_2 = CH_3.CH:N.NH.C_6H_5 + H_2O.$$

5. *Die Keton- oder Carbonylgruppe.* — $\overset{|}{\underset{|}{C}}O$.

Die Carbonylgruppe zeigt gegen Alkalibisulfite, Hydroxylamin und Phenylhydrazin dasselbe Verhalten wie die Aldehydgruppe, aber die Reaktionen erfordern meist für ihren Verlauf ein Erwärmen des Gemisches oder Überschuss an Reagens (z. B. Hydroxylaminchlorhydrat).

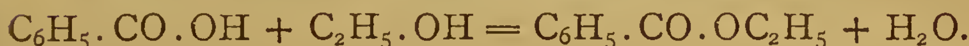
Ketone reduzieren hingegen auch in der Wärme nicht Fehling'sche Lösung und ammoniakalische Silberlösung.

6. *Die Carboxylgruppe.* — $C\begin{smallmatrix}=O\\ -OH\end{smallmatrix}$.

Verbindungen mit einer oder mehreren Carboxylgruppen haben sauren Charakter; sie geben mit

1) Hydroxyden und Carbonaten wohl charakterisierte Salze,
2) mit Alkoholen bei Gegenwart von wasserbindenden Mitteln die Ester.

   z. B. Man leite in eine alkoholische Lösung von Benzoësäure Salzsäuregas bis zur Sättigung ein, lasse sie einige Zeit stehen und giesse sie alsdann in viel Wasser, wobei der Ester abgeschieden wird:



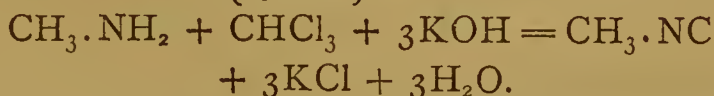
$$C_6H_5.CO.OH + C_2H_5.OH = C_6H_5.CO.OC_2H_5 + H_2O.$$

7. *Die Amidogruppe.* — NH_2.

(Primäre Amine.)

1) Die Amidokörper geben mit Säuren mehr oder minder wasserlösliche, beständige Salze.
2) Ihre Chloride werden in Lösung, analog den Ammoniumsalzen, von den Anionen der Platinchlorwasserstoffsäure $(PtCl_6)''$ als schwerlösliche Aminchloroplatinate gefällt.
3) Erwärmt man primäre Amine (einige Centigramm) mit alkoholischer Kalilauge und einigen Tropfen Chloroform, so tritt der unangenehme Geruch der Isonitrile auf.

   (Hofmann's Iso$\left\{\begin{matrix}\text{nitril}\\ \text{cyanür}\end{matrix}\right\}$reaktion):

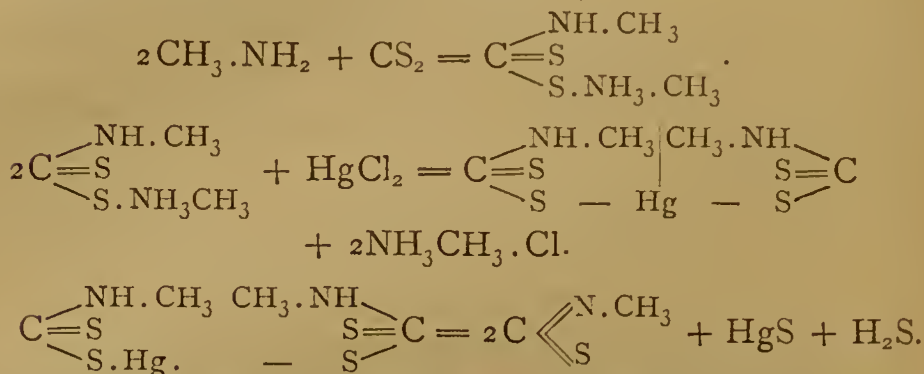


$$CH_3.NH_2 + CHCl_3 + 3KOH = CH_3.NC + 3KCl + 3H_2O.$$

   Die Imidogruppe = NH (sekundäre Amine) giebt diese Reaktion nicht.

4) Verdampft man eine alkoholische Lösung von Amin und Schwefelkohlenstoff und erwärmt den Rückstand

mit nicht zuviel wässeriger Sublimatlösung, so macht sich der charakteristische Geruch der Senföle bemerkbar. (Hofmann's Senfölreaktion.)

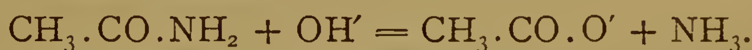


$$2CH_3.NH_2 + CS_2 = C\begin{matrix}\nearrow NH.CH_3 \\ = S \\ \searrow S.NH_3.CH_3\end{matrix}.$$

$$2C\begin{matrix}\nearrow NH.CH_3 \\ = S \\ \searrow S.NH_3CH_3\end{matrix} + HgCl_2 = C\begin{matrix}\nearrow NH.CH_3 \\ = S \\ \searrow S\end{matrix} - Hg - \begin{matrix}CH_3.NH\searrow \\ S = C \\ S \nearrow\end{matrix} + 2NH_3CH_3.Cl.$$

$$C\begin{matrix}\nearrow NH.CH_3 \\ = S \\ \searrow S.Hg.\end{matrix} - \begin{matrix}CH_3.NH\searrow \\ S = C \\ S \nearrow\end{matrix} = 2C\begin{matrix}\nearrow N.CH_3 \\ \searrow S\end{matrix} + HgS + H_2S.$$

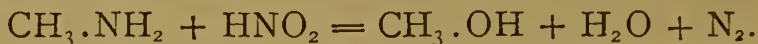
5) Die Amidoverbindungen, welche einen Säurerest (Säureamide) enthalten, werden im Gegensatz zu den Alkylaminen durch Kochen mit Natronlauge zersetzt, verseift; es bildet sich das Natronsalz der Säure und Ammoniak entweicht:



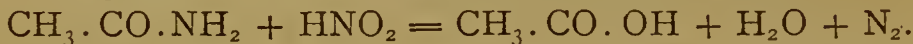
$$CH_3.CO.NH_2 + OH' = CH_3.CO.O' + NH_3.$$

6) Die Amine der Fett- und aromatischen Reihe unterscheiden sich durch ihr Verhalten gegen salpetrige Säure.

Leitet man salpetrige Säure in Alkylamine oder Säureamide der Fettreihe, so wird unter Stickstoffentwicklung der Alkohol bezw. die Säure (aber nur bei höherer Temperatur) aus dem Substituenten gebildet:



$$CH_3.NH_2 + HNO_2 = CH_3.OH + H_2O + N_2.$$

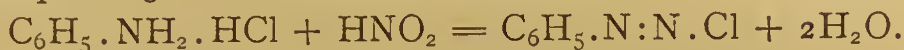


$$CH_3.CO.NH_2 + HNO_2 = CH_3.CO.OH + H_2O + N_2.$$

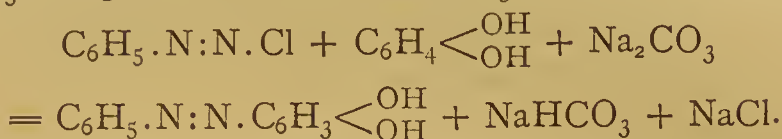
Die aromatischen Amine geben bei gutem Kühlen Diazoverbindungen, welche sich mit Aminen oder Phenolen zu Farbstoffen vereinen.

Beispiel: Man löse 1 ccm Anilin in 4 ccm Salzsäure und verdünne mit Wasser und Eis auf ca. 100 ccm. Hierauf lässt man eine Natriumnitritlösung zutropfen, bis die freiwerdende salpetrige Säure auch nach einem Warten von 5 Minuten nicht mehr verschwindet. (Prüfen mit Jodkaliumstärkepapier.) Die Diazolösung wird zur Farbstoff-

bildung in eine sodaalkalische Lösung von etwas R-salz (2-Naphtol 3. 6-disulfosaures Natrium) oder Resorcin unter Rühren eingetragen. Auf Zusatz von Kochsalz fällt ein scharlachroter bezw. brauner Farbstoff aus. Die Farbstoffe werden als: [Anilin-azo-]Resorcin und [Anilin-azo] 2-Naphtol 3. 6-disulfosäure bezeichnet.



$$C_6H_5.NH_2.HCl + HNO_2 = C_6H_5.N:N.Cl + 2H_2O.$$



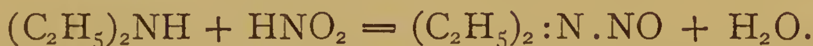
$$C_6H_5.N:N.Cl + C_6H_4<^{OH}_{OH} + Na_2CO_3$$
$$= C_6H_5.N:N.C_6H_3<^{OH}_{OH} + NaHCO_3 + NaCl.$$

8. *Die Imidogruppe.* $=NH$.

Die Substanzen, welche die Imidogruppe enthalten, geben:

1) mit salpetriger Säure Nitrosoverbindungen; die Einwirkung erfolgt aber erst bei höherer Temperatur.

z. B. Diäthylaminsulfat und eine konz. Lösung von Kaliumnitrit werden bis zur Trockne aus dem Ölbad abdestilliert. Die Nitrosoverbindung ist ein gelbes Öl und wird mittels der Liebermann'schen Reaktion (siehe Nitroso gruppe) charakterisiert.



$$(C_2H_5)_2NH + HNO_2 = (C_2H_5)_2:N.NO + H_2O.$$

Diese Reaktion kann auch zur Trennung der Mono-, Di- und Trialkylamine dienen, indem hierbei die primären Amine zerstört, die tertiären Amine hingegen unverändert bleiben und nach dem Abdestillieren der sekundären Amine durch Alkali frei gemacht werden können.

Imidoverbindungen mit 2 Säureradikalen werden von salpetriger Säure nicht angegriffen. Sie geben auch keine Salze mit Säuren (Unterschied von Säureamiden), sondern mit Metalloxyden, verhalten sich also wie Säuren.

Aromatische Imidoverbindungen werden schon in der Kälte von salpetriger Säure angegriffen.

z. B. Monomethylanilin werde in verdünnter Salzsäure gelöst und unter guter Kühlung mit Natriumnitritlösung tropfenweise versetzt. Nach beendigter Einwirkung (Prüfen

mit Jodkaliumstärkepapier) extrahiert man die Nitrosoverbindung mit Äther.

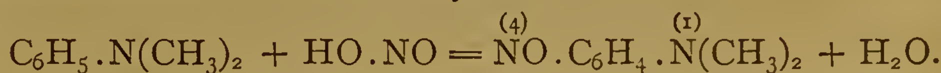
2) Imidoverbindungen geben die Hofmann'sche Senfölprobe. (Siehe Amidogruppe.)

9. *Die Alkylimidogruppe.* $=N.R^{I}$.

Die Alkylimidoverbindungen (tertiäre Amine) der Fettreihe werden von salpetriger Säure nicht angegriffen.

Die aromatischen Amine nehmen in der Kälte ein NO in den Kern auf.

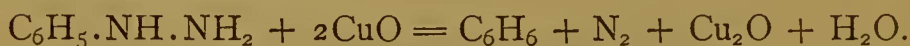
Beispiel: Dimethylanilin werde in überschüssiger, verdünnter Salzsäure gelöst und in der Kälte mit Natriumnitritlösung versetzt. Es scheidet sich nach kurzer Zeit das salzsaure Nitrosodimethylanilin ab:



$$C_6H_5.N(CH_3)_2 + HO.NO = \overset{(4)}{N}O.C_6H_4.\overset{(1)}{N}(CH_3)_2 + H_2O.$$

10. *Die Hydrazingruppe.* $—NH.NH_2$.

1) Fehling'sche Lösung oxydiert Hydrazine, $R.NH.NH_2$, zu Kohlenwasserstoffen:



$$C_6H_5.NH.NH_2 + 2CuO = C_6H_6 + N_2 + Cu_2O + H_2O.$$

Beispiel: Phenylhydrazin wird mit alkalischer Kupferlösung erwärmt. Unter Stickstoffentwicklung bildet sich Benzol. Hydrazone hingegen werden von Fehling'scher Lösung nicht angegriffen.

2) Salpetrige Säure bildet analog Nitrosohydrazine $—N.NO—NH_2$ oder Nitrosamine $—N{<}^{R}_{NO}$.

11. *Die Diazogruppe.* $—R—N=N—X$.

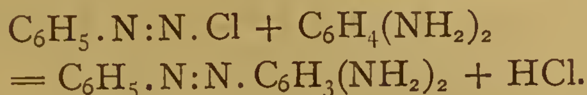
1) Die Diazoverbindungen werden beim Kochen mit Wasser unter Stickstoffentwicklung in Hydroxylderivate übergeführt:



$$C_6H_5.N=N.Cl + H_2O = C_6H_5.OH + N_2 + HCl.$$

Beispiel: Eine Anilinlösung werde diazotiert und alsdann aufgekocht.

2) Durch Kombination (Paarung) mit m-Phenylendiamin oder β-Naphtol entstehen braune bezw. orangerote Farbstoffe:



$$C_6H_5.N{:}N.Cl + C_6H_4(NH_2)_2$$
$$= C_6H_5.N{:}N.C_6H_3(NH_2)_2 + HCl.$$

Beispiel: Man lasse die Diazoverbindung in eine Phenylendiaminlösung oder eine solche von Naphtol in Natronlauge einlaufen und rühre nach Sodazusatz kräftig durch.

Die Azogruppe. —N=N—.

Siehe Anhang: Untersuchung der Azofarbstoffe.

12. *Die Nitrogruppe.* $—NO_2$.

1) Saure Reduktionsmittel verwandeln die Nitrogruppe in die Amidogruppe.

Beispiel: Nitrobenzol werde mit Zinn und Salzsäure bis zur völligen Lösung behandelt und das entstandene Anilin nach dem Übersättigen mit Natronlauge durch Wasserdampf überdestilliert.

2) Durch Destillation von Nitrokörpern mit Chlorkalklösung wird Chlorpikrin ($CCl_3.NO_2$) erhalten, welches durch seinen heftigen, zu Thränen reizenden Geruch erkannt wird.

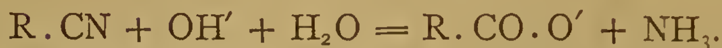
3) Natronlauge wirkt auf die Nitrokörper nicht ein. (Unterschied von den isomeren Salpetrigsäureestern.)

13. *Die Nitrosogruppe.* —NO.

Zum Nachweis der Nitrosogruppe erhitzt man die Substanz mit überschüssigem Phenol. Nach dem Erkalten mischt man etwas konz. Schwefelsäure hinzu, verdünnt hierauf mit Wasser und übersättigt (kühlen!) die Flüssigkeit mit Kalilauge. Es tritt alsdann eine intensiv blaue Färbung ein. (Liebermann'sche Reaktion.)

14. *Die Nitrilgruppe.* —CN.

1) Nitrile werden beim Kochen mit Alkalien zersetzt und in Salze verwandelt. (Unterschied von den Isonitrilen.)


$$R.CN + OH' + H_2O = R.CO.O' + NH_3.$$

2) Trägt man Nitrile in ein Gemisch von Zink und verd. Schwefelsäure ein, so erfolgt deren Reduktion zu primären Aminen:


$$R.CN + 4H = R.CH_2.NH_2.$$

15. *Die Halogenverbindungen*

a) der Fettreihe.

1) Die Bromide und Jodide fällen alkoholische Silbernitratlösung, die Chloride hingegen nicht. (Siehe die Oxyalkylgruppe.)

2) Alkoholische Kalilauge spaltet Halogenwasserstoff ab und bildet ungesättigte Verbindungen.

Äthylenchlorid mit alkoholischer Kalilauge erwärmt, entwickelt Acetylen (Vorsicht!), welches, wie früher angegeben, nachgewiesen wird.


$$CH_2.Cl.CH_2.Cl + 2KOH = CH \equiv CH + 2KCl + 2H_2O.$$

b) der aromatischen Reihe.

1) Das Halogen in der Seitenkette wird durch Kochen mit alkoholischer Kalilauge entfernt. Giebt hierbei eine Probe der Substanz weiteres Halogen nicht mehr an die Lauge ab, so fällt man durch Wasser (ev. Ansäuern) und prüft den gewaschenen Rückstand auf Halogengehalt.

2) Das Halogen im Kern wird nur durch Schütteln bezw. Erwärmen der Substanzen mit (wenig) Natrium in Äther- oder Benzollösung oder direkter Mischung entzogen (Ausnahme Orthonitroverbindungen):


$$2C_6H_5.Br + 2Na = C_6H_5.C_6H_5 + 2NaBr.$$

c) *Säurechloride.*

1) Die Säurechloride werden durch Schütteln bezw. Kochen mit Sodalösung zerlegt:



$$CH_3.CO.Cl + H_2O = CH_3.CO.OH + HCl.$$

2) Mit Alkoholen verbinden sie sich zu Estern. (Siehe die Hydroxylgruppe.) Der nötige Zusatz an Alkali muss entsprechend der Verseifbarkeit von Ester bezw. Chlorid bemessen werden und erfolgt daher nachträglich oder gleichzeitig.

16. *Die Sulfhydrylgruppe.* — SH.

1) Natronlauge zersetzt die Thiosäuren, aber nicht die Merkaptane:



$$CH_3.CO.SH + 3NaOH = CH_3.CO.ONa + Na_2S + 2H_2O.$$

2) Die Merkaptane erzeugen in alkoholischer Bleilösung gelbe Fällungen.

3) Eisenchlorid giebt unter gleichzeitiger Reduktion charakteristische Färbungen (rot, braunrot bis violettrot).

17. *Die Sulfalkylgruppe.* — S.R.

Diese Äther vereinigen sich nicht mit Quecksilberoxyd (Unterschied von den Merkaptanen), werden aber durch alkoholische Quecksilberchloridlösung gefällt.

18. *Die Sulfogruppe.* — SO_3H.

1) Die freien Sulfosäuren sind unlöslich in Äther; beim Erhitzen für sich (trockne Destillation) liefern sie die entsprechenden Kohlenwasserstoffe und Schwefelsäureanhydrid.

2) Durch Kochen mit Alkalilauge werden sie nicht verändert, wohl aber beim Schmelzen mit Alkali. Die Sulfogruppe wird durch Hydroxyl ersetzt, unter gleichzeitiger Bildung von Alkalisulfit:



$$C_{10}H_7.SO_3Na + 2NaOH = C_{10}H_7.ONa + Na_2SO_3 + H_2O.$$

Die Sulfosäure oder ihr Natriumsalz wird mit überschüssiger konz. Natronlauge angerührt und unter gutem

8*

Umrühren verdampft, bis die Temperatur des Gemisches auf 160—180° gestiegen ist. Der Rückstand wird hierauf im Kupfer- oder Nickeltiegel oder im Rundkolben (im Ölbad) auf die nötige Schmelztemperatur, welche je nach der Zersetzbarkeit der Verbindung zwischen 250—310° liegt, erhitzt. Die hierbei entweichenden Wasserdämpfe (Schäumen!) zeigen den Verlauf der Reaktion an. Nach dem Erkalten löst man die Schmelze in Wasser, säuert mit Salzsäure an, wobei schweflige Säure frei wird, und weist die entstandene phenolartige Verbindung durch Farbreaktionen oder Farbstoffbildung (mit Diazolösung) nach.

(NB. Augen und Hände sind gegen wegspritzendes Alkali zu schützen! Die Schmelze wird mit einer Kupferhülse umgerührt; letztere enthält das Thermometer, dessen Quecksilbergefäss zur besseren Wärmeübertragung in Öl eintaucht.)

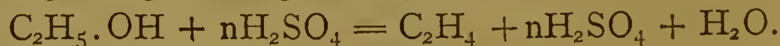
Anwendungen.

1. Alkoholpräparate.

Methylalkohol. Sp. 67°. $CH_3.OH$.

Prüfung des Holzgeistes auf *Äthylalkohol:*

Holzgeist wird mit dem doppelten Volumen konz. Schwefelsäure erhitzt; die sich bildenden Dämpfe wäscht man mit Wasser und leitet sie dann in wenig Brom, welches mit Wasser überschichtet ist. Ist die Gasentwicklung beendet, so wäscht man das Brom mit Thiosulfatlösung. Es hinterbleibt öliges Äthylenbromid. (E = 1% Äthylalkohol.) Bei dieser Reaktion entsteht aus Methylalkohol dessen Ester, welcher durch das Wasser zurückgehalten wird; Äthylalkohol giebt gasförmiges Äthylen:



$$C_2H_5.OH + nH_2SO_4 = C_2H_4 + nH_2SO_4 + H_2O.$$

Prüfung auf:

Aceton: In ein Gemisch von 1 ccm Holzgeist und 10 ccm Natronlauge wird konz. Jodlösung (5 ccm) unter

gutem Schütteln allmählich eingetragen. Alsdann schüttelt man mit Äther (alkoholfreiem) durch und verdampft den ätherischen Auszug. Es hinterbleibt Jodoform (CHJ_3), kenntlich an Krystallform und Geruch.

Acetal: Acetal wird durch die Jodoformreaktion nur nachgewiesen, wenn der Holzgeist zuerst mit etwas Salzsäure angesäuert und so das Acetal zersetzt wurde.

Äthylalkohol. Sp. 78°. $C_2H_5.OH$.

1) Kaliumbichromat und verdünnte Schwefelsäure oxydieren den Alkohol zu Aldehyd, kenntlich am Geruch.

2) Trägt man in mässig warmen Alkohol etwas Natronlauge und dann festes Jod bis zur Bräunung ein, so scheidet sich beim Erwärmen Jodoform als hellgelbes Krystallmehl ab. (E = 1 : 2000.)

Prüfung auf:

Wasser: Man schüttelt die Probe mit geglühtem Kupfervitriol; letzterer geht durch Wasseraufnahme in blaues Sulfat über.

Methylalkohol: 100 gr Alkohol werden fraktioniert destilliert. Die ersten Anteile an Destillat werden mit einigen Tropfen einer stark verdünnten Quecksilberchloridlösung und dann mit Kalilauge im Überschuss versetzt. Der entstandene Niederschlag wird beim Erwärmen und Umschütteln gelöst, falls Methylalkohol zugegen war. Beim Kochen der Probe oder auf Zusatz von Essigsäure fällt ein dickflockiger, gelblicher Niederschlag.

Amylalkohol: Die Probe wird mit einer konz. Chlorcalciumlösung (oder auch nur mit Wasser, ca. 2 T.) und Tetrachlorkohlenstoff geschüttelt, letzterer hierauf abgetrennt und mit Chlorcalciumlösung gewaschen. Beim Verdunsten des Lösungsmittels hinterbleibt das Fuselöl, kenntlich am Geruch.

Aldehyd: Durch schweflige Säure entfärbte Fuchsinlösung wird durch Aldehyde violett gefärbt.

Amylalkohol. Sp. 132°. $CH_3.{}^{CH_3}_{CH_2}{>}CH.CH_2.OH$.

1) Tropft man Amylalkohol in konz. Schwefelsäure, so tritt eine Rotfärbung auf, welche beim Erhitzen in braunrot übergeht.

2) Beim Erwärmen mit Natriumacetat und konz. Schwefelsäure entsteht Amylacetat von angenehmem Geruch.

Chloroform. Sp. 61°. $CHCl_3$.

1) Chloroform giebt mit Anilin bei Gegenwart von Alkali Isonitril. (Hofmann's Isocyanür-Reaktion.)

2) Alkalische Naphtollösung wird durch Chloroform beim Erwärmen intensiv blau gefärbt.

Prüfung auf:

Salzsäure: 20 ccm Chloroform werden mit 10 ccm Wasser geschüttelt; letzteres darf alsdann Lackmuspapier nicht röten.

Chlor: 5 ccm Chloroform mit 3 ccm Wasser und 2 ccm Jodzinkstärkelösung geschüttelt, sollen keine Blaufärbung zeigen.

Alkohol: Alkoholfreies Chloroform entfärbt Permanganatlösung nicht.

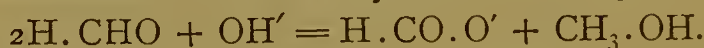
Aldehyd: 10 ccm Chloroform dürfen Silberlösung nicht braun färben.

Jodoform. Fp. 119°. CHJ_3.

Verhalten wie bei Chloroform.

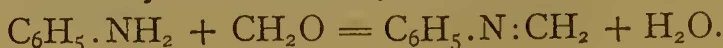
Formaldehyd. CH_2O Gas, Sp. -21°. (Wässerige Lösung mit 40% Aldehyd im Handel.)

1) Durch Erwärmen mit verdünnter Natronlauge wird er in Ameisensäure und Methylalkohol zerlegt:



$$2H.CHO + OH' = H.CO.O' + CH_3.OH.$$

2) Durch Vermischen von wässeriger Anilinlösung (3 gr Anilin in 1 l Wasser) mit einer verdünnten Aldehydlösung wird nach dem Neutralisieren ein weisser Niederschlag von Anhydroformaldehydanilin erzeugt:



$$C_6H_5.NH_2 + CH_2O = C_6H_5.N{:}CH_2 + H_2O.$$

Prüfung auf:

Freie Säure: 10 ccm Aldehydlösung mit 10 Tropfen Normalkalilauge versetzt, dürfen keine saure Reaktion zeigen.

Salzsäure, Schwefelsäure: Es dürfen nur Spuren davon vorhanden sein.

Acetaldehyd. Sp. 21°. $CH_3.CHO$.

1) Durch Kochen einer verdünnten Aldehydlösung mit einigen Tropfen Natronlauge scheidet sich an der Oberfläche ein gelbbraunes, fadenziehendes Harz ab, welches nach längerem Kochen zusammenbackt und dann in der Kälte pulverisierbar wird. (Aldehydharz.)

2) Aldehydlösung wird durch salzsaures Metaphenylendiamin je nach der Konzentration braunrot gefällt oder nur blutrot mit grüner Fluorescenz gefärbt. E = 1 : 200 000.

Chloralhydrat. Fp. 57°. $CCl_3.CH(OH)_2$.

1) Durch Natronlauge wird es schon bei gewöhnlicher Temperatur in Chloroform und Ameisensäure zerlegt:



$$CCl_3.CH(OH)_2 + OH' = CCl_3H + H.CO.O' + H_2O.$$

Folglich lässt sich Chloral auch durch die Isocyanürreaktion (E = $^1/_{60000}$ gr) und mit Naphtollösung (E = $^1/_{24000}$ gr) nachweisen.

Prüfung auf:

Salzsäure: mit Silbernitratlösung.

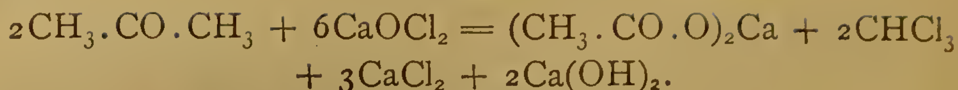
freies Chlor: mit Jodkaliumstärkelösung.

Äthyl-, Äthylen- und *Äthylidenchlorid:* Diese Körper scheiden sich beim Auflösen der Probe in Wasser als ölige Trübung ab.

Chloralalkoholat: Die wässerige Lösung der Probe wird mit Jodjodkaliumlösung bis zur Bräunung versetzt und in der Wärme mit Natronlauge entfärbt. Bei Anwesenheit von Alkohol wird die Lösung durch entstandenes Jodoform getrübt.

Aceton. Sp. 56°. $CH_3.CO.CH_3$.

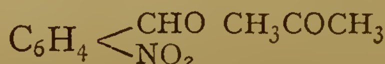
1) Aceton giebt beim Erwärmen mit Chlorkalklösung Essigsäure und Chloroform:

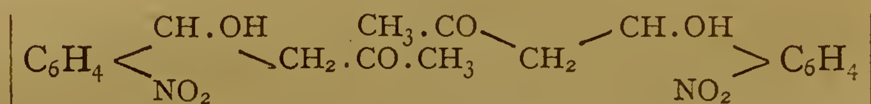


$$2CH_3.CO.CH_3 + 6CaOCl_2 = (CH_3.CO.O)_2Ca + 2CHCl_3 + 3CaCl_2 + 2Ca(OH)_2.$$

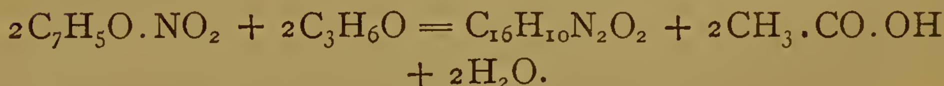
2) Aceton kann durch die Jodoformreaktion nachgewiesen werden, aber zum Unterschied von Äthylalkohol wird Jodoform auch durch Einwirkung von Jodtinktur bei Gegenwart von Ammoniak gebildet. E = 0,0001 mgr in 1 ccm.

3) Aceton giebt mit o-Nitrobenzaldehyd in alkalischer Lösung Indigoblau:









$$2C_7H_5O.NO_2 + 2C_3H_6O = C_{16}H_{10}N_2O_2 + 2CH_3.CO.OH + 2H_2O.$$

Man erhitze einige Krystalle von o-Nitrobenzaldehyd in wenig Wasser, kühle ab, trage in die trübe Flüssigkeit die zu untersuchende Probe ein und mache deutlich alkalisch mit Natronlauge. Es tritt zuerst Gelb-, dann Grünfärbung auf und nach 10 Minuten erfolgt Abscheidung von Indigo. E = 1 : 2500.

Prüfung auf:

nicht flüchtige Stoffe: 25 ccm Aceton sollen beim Verdunsten keinen Rückstand hinterlassen.

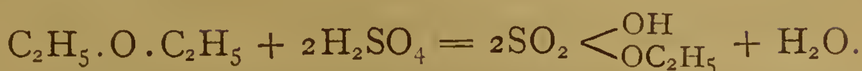
Aldehyd: a) mit ammoniakalischer Silberlösung, welche in der Wärme (nach 15 Minuten) nicht reduziert werden darf.

b) mit Permanganatlösung (1 : 1000); 10 ccm Aceton sollen durch einen Tropfen der Lösung 15 Minuten lang gefärbt bleiben.

Wasser: Durch Schütteln des Acetons mit dem gleichen Teil Petroläther.

Äthyläther. Sp. 35°. $C_2H_5.O.C_2H_5$.

1) Konz. Schwefelsäure löst den Äther zu Äthylschwefelsäure:



$$C_2H_5.O.C_2H_5 + 2H_2SO_4 = 2SO_2<^{OH}_{OC_2H_5} + H_2O.$$

2) Chlor wirkt heftig ein und bildet Substitutionsprodukte; Brom giebt in der Kälte ein Additionsprodukt ($C_4H_{10}OBr_3$); Jod löst sich in Äther mit brauner Farbe.

3) Äther giebt ebenfalls die Jodoformreaktion.

Prüfung auf:

Wasser: mit geglühtem Kupfervitriol, oder durch Schütteln mit dem gleichen Volumen von Schwefelkohlenstoff.

Äthylalkohol: 10 ccm Äther werden mit etwas feingepulvertem Rosanilinacetat oder Methylviolett geschüttelt, wobei im gegebenen Falle eine Rotfärbung auftritt.

Aldehyd und Verunreinigungen werden an der Gelbfärbung, welche ein Stückchen Ätzkali hervorruft, erkannt.

Fuselöle: Durch Abdunsten der Probe.

Petroläther: Dieser wird durch konz. Schwefelsäure nicht gelöst.

Säuren: (H_2SO_4, $CH_3.CO.OH$) mit Lackmustinktur.

Amylnitrit. Sp. 95°. $C_5H_{11}.ONO$.

1) Beim Überschichten von Eisenvitriollösung mit Amylnitrit ist eine grünbraune Zone zu beobachten.

2) Schüttelt man das Nitrit mit stark verdünnter Schwefelsäure, so kann die hierdurch freigewordene salpetrige Säure durch Kaliumpermanganatlösung (welche dadurch entfärbt wird) nachgewiesen werden.

Prüfung auf:

Äthylalkohol: Nach dem Ausschütteln mit wenig Wasser wird eine Volumenabnahme beobachtet.

Äthylnitrit, Amylalkohol und *Amylnitrat.*

Bei der fraktionierten Destillation findet sich Äthylnitrit im Vorlauf, die beiden anderen Körper im Rück-

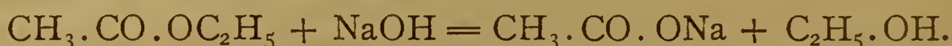
stand. Amylalkohol charakterisiert man wie früher. Zur Prüfung auf Nitrat verseift man den Rückstand mit Natronlauge und prüft wie üblich auf Salpetersäure.

Valeriansäure und *Salpetersäure.*

Der Ester wird mit Sodalösung geschüttelt und diese nach dem Abtrennen des Esters auf Salpetersäure und auf Valeriansäure (charakt. Geruch) geprüft.

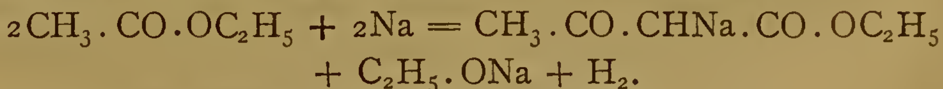
Essigäther. (Äthylacetat.) Sp. 77°. $CH_3CO.OC_2H_5$.

1) Natronlauge verseift Essigäther unter Bildung von Natriumacetat und Alkohol:



$$CH_3.CO.OC_2H_5 + NaOH = CH_3.CO.ONa + C_2H_5.OH.$$

2) metallisches Natrium löst sich im Ester unter Wasserstoffentwicklung; es entsteht Natriumacetessigester:



$$2CH_3.CO.OC_2H_5 + 2Na = CH_3.CO.CHNa.CO.OC_2H_5 + C_2H_5.ONa + H_2.$$

Prüfung auf:

Wasser: mit entwässertem Kupfervitriol.

Alkohol: Man schüttele gleiche Teile Ester und Wasser; die Volumenzunahme des Wassers darf bei guter Ware höchstens 10% betragen.

Beim Schütteln mit Bichromat und Schwefelsäure entsteht Grünfärbung.

Amylacetat: Der Destillationsrückstand besitzt charakteristischen Birnengeruch.

Äthyläther: Nach dem Verseifen des Esters wird Äther durch den Geruch erkannt.

Freie Säuren: mit Lackmustinktur.

Anhang.

Die Kohlehydrate.

Die Kohlehydrate lassen sich in 3 Hauptgruppen einteilen, von welchen als wichtigere Glieder folgende Verbindungen beschrieben werden:

I) Monosaccharide oder Glykosen. $C_6H_{12}O_6$.
   a) Aldosen: d-Glukose oder Dextrose.
   b) Ketosen: d-Fruktose oder Lävulose.

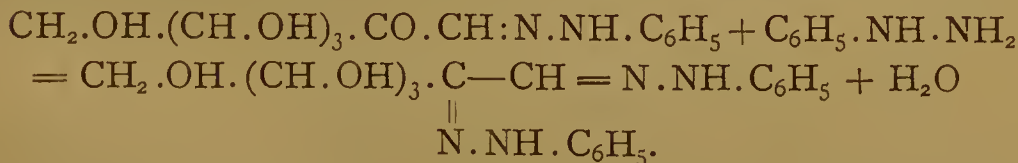
II) Disaccharide oder Saccharosen. $C_{12}H_{22}O_{11}$.
   Rohrzucker und Milchzucker.

III) Polysaccharide. $n(C_6H_{10}O_5)$.
   Cellulose, Stärke und Dextrin.

A) Die Abscheidung von Kohlehydraten aus Lösungen kann

1) durch Schütteln der Flüssigkeit mit Benzoylchlorid und überschüssiger 10%iger Natronlauge erfolgen. Die abgeschiedenen Ester werden abfiltriert, hierauf in einigen Tropfen Wasser verteilt und mit konz. Schwefelsäure und einigen Tropfen einer alkoholischen (konz.) Lösung von α-Naphtol versetzt. Beim Erwärmen tritt eine intensive rote Färbung infolge des gebildeten Furfurols auf. E = 0,0001%.

2) durch überschüssiges Phenylhydrazin in Form ihrer Osazone vorgenommen werden. Zu diesem Zwecke werden z. B. in 10 ccm einer verd. Lösung 2 Messerspitzen voll salzsauren Phenylhydrazins und deren 3 an Natriumacetat eingetragen. Das Gemisch erwärmt man eine Stunde im Wasserbad, nach welcher Zeit das Osazon in der Wärme oder erst nach dem Erkalten sich in Form gelber Nadeln meist vollständig abscheidet. Das im Überschuss angewendete Phenylhydrazin oxydiert hierbei eine benachbarte CH.OH-gruppe zur CO-gruppe, welche ebenfalls ein Hydrazon bildet; z. B.:



$$CH_2.OH.(CH.OH)_3.CO.CH{:}N.NH.C_6H_5 + C_6H_5.NH.NH_2$$
$$= CH_2.OH.(CH.OH)_3.\underset{\underset{N.NH.C_6H_5.}{\|}}{C}—CH = N.NH.C_6H_5 + H_2O$$

Die einzelnen so erhaltenen Osazone weisen Verschiedenheiten in ihrer Zusammensetzung auf.

B) Der Nachweis von Kohlehydraten (Hexosen) wird

allgemein durch die Färbung mit α-Naphtol geliefert (siehe A, 1).

C) Die Trennung von Glukose, Lävulose und Rohrzucker wird durch ihr Verhalten gegen ammoniakalische Bleilösung ermöglicht; Cellulose, Stärke und Dextrin sind sehr verschieden in ihrer Löslichkeit in Wasser. Das erstere Gemisch fällt man in verdünnter Lösung mit ammoniakalischem Bleiessig. Der entstandene Niederschlag wird abfiltriert, hierauf in Wasser angeschlämmt und durch Einleiten von Kohlensäure zerlegt. Man filtriert wiederum und hat nun im Filtrat die Glukose, als Rückstand Lävulosebleioxyd, welches in gleicher Weise durch Schwefelwasserstoff zersetzt wird. Das erste Filtrat enthält den Rohrzucker.

Dextrin ist leicht löslich in Wasser; Stärke wird, nachdem sie durch Erwärmen mit Wasser auf 60—70° verkleistert worden ist, in der Wärme reichlich gelöst. Cellulose ist völlig unlöslich in Wasser.

D) Ein charakteristisches Verhalten zeigen die Kohlehydrate

1) gegen Fehling'sche Lösung (alkalische Kupferlösung).

Diese wird in der Wärme reduziert durch: Dextrose, Lävulose, Milchzucker; ohne Wirkung sind bei kürzerem Erwärmen: Rohrzucker, Cellulose, Stärke, Dextrin.

2) gegen Fermente.

Es werden durch die katalysierende Wirkung der *Hefe*-Reinsubstanz Dextrose, Lävulose, Rohrzucker, Maltose etc. zu Alkohol und Kohlensäure direkt vergoren; z. B.:



$$C_6H_{12}O_6 = 2CO_2 + 2C_2H_6O.$$

Zu 100 ccm 8%iger Zuckerlösung setzt man 3—4 ccm frischen, einmal ausgewaschenen Hefebrei und als Hefenährlösung[1]) 40 ccm einer Abkochung von 20 gr Hefebrei

[1]) ev. auch 4 ccm Hayduck'sche Nährlösung enthaltend 0,1 gr KH_2PO_4, 0,034 gr $MgSO_4$ kryst., 0,08 gr Asparagin.

in 50 ccm Wasser. Das Gemisch wird einige Tage auf einer Temperatur von 20—30° gehalten. Auf 100 T. Dextrose sind z. B. 45—50 T. Alkohol zu rechnen.

Diastase verwandelt Stärke in Dextrin und Maltose ($C_{12}H_{22}O_{11}$), Dextrin in Maltose, Cellulose hingegen nicht.



$$2 C_6H_{10}O_5 + H_2O = C_{12}H_{22}O_{11}.$$

Die Stärkekleisterlösung (ca. 2 gr in 100 ccm Wasser) wird nach Zusatz von 15 Tropfen einer Diastaselösung bis zum Verschwinden der Stärke auf 50—60° erwärmt. (Die Diastase kann durch 8-tägige Digestion von 1 K° Grünmalz 0,6K° H_2O und 1 l Glycerin für analytische Zwecke [15 Tropfen enthalten nur 1 mgr Zucker] in grösserem Massstabe hergestellt werden.) Maltose reduziert Fehling'sche Lösung, aber nicht eine schwach essigsaure Lösung von Kupferacetat. (Unterschied von Glukose.) Sie giebt bei der Inversion Glukose.

3) gegen Säuren.

Beim Kochen mit verdünnten Säuren werden die Lösungen von Di- und Polysacchariden invertiert, d. h. diese Kohlehydrate gehen unter Wasseraufnahme in Monosaccharide über. Die Hydratation erfolgt für die einzelnen Verbindungen leichter oder schwerer. 2,5—3 gr Rohrzucker in 200 ccm Wasser gelöst, können nach Zusatz von 15—20 Tropfen Salzsäure in einer halben Stunde invertiert werden. Die gleiche Menge Stärke fordert 20 ccm Salzsäure und 3-stündiges Kochen am Rückflusskühler. Cellulose wird durch konz. Schwefelsäure zu Celluloseschwefelsäure gelöst. Letztere geht beim Kochen mit Wasser in Dextrose über.

I. Monosaccharide.

Dextrose, Traubenzucker. $CH_2.OH.(CH.OH)_4.CHO.$

1) Konz. Schwefelsäure löst Dextrose ohne Zersetzung oder Bräunung. (Unterschied von Rohrzucker.)

2) Beim Kochen von Dextrose mit Sodalösung und etwas basischem Wismutnitrat bildet sich hieraus schwarzes Wismut. (Unterschied von Lävulose.)

3) Eine Mischung von konz. Bleiessig und einer verd. Lösung von Kupferacetat färbt Dextroselösung beim Aufkochen gelb bis orangerot. Nach dem Erkalten scheidet sich ein gefärbter Niederschlag ab. (Unterschied von Rohrzucker.)

Prüfung auf:

nicht gärungsfähige Substanz (Dextrin): 5 gr Traubenzucker und etwas Weinsäure werden mit 20 ccm frisch ausgewaschener, zu einem dünnen Brei angerührter Bierhefe versetzt und auf einer Temperatur von 30° gehalten. Nach beendeter Gärung prüft man auf Dextrin (siehe dieses).

Aschengehalt: Dieser beträgt meist 0,5%.

Lävulose, Fruchtzucker. $CH_2OH.(CHOH)_3.CO.CH_2.OH$.

Lävulose unterscheidet sich von Dextrose durch folgende Reaktionen:

1) Lävulose ist löslich in Alkohol und Äther.

2) Sie löst beim Kochen mit Sodalösung und bas. Wismutnitrat letzteres auf.

3) Ihre Lösung, mit dem gleichen Volumen konz. Salzsäure und Resorcinlösung (Resorcin in der 10fachen Menge 15%iger Salzsäure gelöst) versetzt, giebt beim raschen Erwärmen eine eosinrote Färbung. Beim Erkalten scheidet sich ein roter, amorpher Niederschlag ab.

II. Disaccharide.

Rohrzucker. $C_{12}H_{22}O_{11}$.

1) Rohrzucker verkohlt beim gelinden Erwärmen in konz. Schwefelsäure.

2) Beim raschen Erhitzen von Zucker (auf ca. 220°) bildet sich Caramel.

3) Rohrzucker giebt, mit Resorcin und Salzsäure erwärmt, ebenfalls eine Rotfärbung.

Prüfung auf:

Invertzucker: mit Fehling'scher Lösung.

Dextrin: 10 gr der Probe werden in 50 ccm Wasser gelöst; die filtrierte Lösung schüttelt man mit der 4-fachen Menge Alkohol durch. Hierbei scheidet sich vorhandenes Dextrin als Trübung oder fadenziehendes Gerinnsel ab.

Milchzucker, Lactose. $C_{12}H_{22}O_{11}$.

1) Milchzucker ist unlöslich in Alkohol und Äther.

2) Zum Unterschied von Rohrzucker schwärzt sich Milchzucker nicht beim Erwärmen mit entwässerter Oxalsäure auf 100°.

3) Beim Übergiessen von 1 T. Zucker mit 4 T. roher Salpetersäure bleibt Schleimsäure als sandiges Pulver zurück. Dextrose, Rohrzucker, Stärke, Dextrin lösen sich in Salpetersäure klar auf. Sie werden durch die Säure nur zu Zuckersäure, Weinsäure oder Oxalsäure oxydiert.

III. Polysaccharide.

Cellulose.

Cellulose wird charakterisiert:

1) durch ihre Unlöslichkeit in den gewöhnlichen Lösungsmitteln. Cellulose löst sich in ammoniakalischer Kupferlösung. Letztere bereitet man durch Fällen einer mit Chlorammonium versetzten Kupfervitriollösung mit Natronlauge. Das abgeschiedene Kupferoxydhydrat wird abfiltriert, ausgewaschen und in (ev. auch Kupfer in konz. NH_3) Ammoniak gelöst. Säuren und Salze fällen die Cellulose aus dieser Lösung wieder aus. — (Unterschied von Stärke.)

2) Cellulose wird beim Digerieren mit 12 T. Salpetersäure (spez. Gew. 1,1) und 0,8 T. Kaliumchlorat nicht angegriffen. Diese Widerstandsfähigkeit dient zum Reinigen von Cellulose für analytische Zwecke.

3) Beim Kochen mit 60%iger Salpetersäure entsteht

Oxycellulose. Diese ist löslich in Alkali, wird durch Jod nicht verändert, färbt sich aber mit basischen Farbstoffen, z. B. Methylenblau, kräftig an.

Stärke.

Stärkelösung wird auf Zusatz von Jodjodkaliumlösung intensiv blau gefärbt. Die Färbung verschwindet beim Erwärmen, tritt aber nach dem Erkalten wieder auf.

Prüfung auf:

die *einzelnen Stärkesorten:* mittels Mikroskops.

organische Verfälschungen: mittels Mikroskops.

Aschengehalt: Dieser betrage nicht mehr als 1%.

Cellulose bleibt nach dem Vergären der Stärke zurück.

Dextrin.

1) Der Geruch des Dextrins ist charakteristisch.

2) Dextrin ist leicht löslich in Wasser, schwer löslich in verd. Alkohol, unlöslich in Äther.

3) Wässerige Jodlösung färbt Dextrinlösung purpurrot.

4) Gerbsäure fällt seine Lösung nicht. (Unterschied von lösl. Stärke.)

Prüfung auf:

Unlösliche Bestandteile: Die Probe wird in der zehnfachen Wassermenge gelöst.

Traubenzucker: Kocht man kurze Zeit eine Dextrinlösung mit einigen Tropfen einer mit Essigsäure schwach angesäuerten Lösung von Kupferacetat, so scheidet sich sofort oder später ein hellroter Niederschlag von Kupferoxydul ab.

Asche: wie üblich.

2. Organische Säuren.

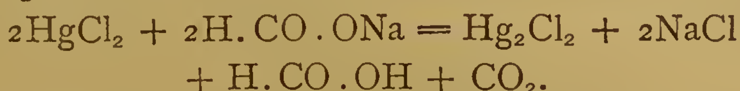
Ameisensäure. Sp. 101°. H.CO.OH.

1) Konz. Schwefelsäure spaltet die Ameisensäure in Wasser und Kohlenoxyd:



$$H.CO.OH = H_2O + CO.$$

2) Eine mit Natriumacetat versetzte Quecksilberchloridlösung wird in der Wärme durch Ameisensäure reduziert. (Sehr empfindliche Reaktion.)



$$2HgCl_2 + 2H.CO.ONa = Hg_2Cl_2 + 2NaCl + H.CO.OH + CO_2.$$

Trennung von *Ameisensäure* und *Essigsäure.*

Das Gemisch wird mit Silberoxyd gekocht, bis die Ameisensäure völlig zerstört ist, d. h. bis eine Probe der Flüssigkeit aus Silberoxyd kein Silber mehr abscheidet. Aus dem Filtrate scheiden sich beim Erkalten silberglänzende Blättchen von Silberacetat ab.

Trennung von *Ameisensäure* und *Essigsäure, Propion-, Butter-, Valerian-, Capronsäure.*

Das Gemisch der Säuren wird mit Wasserdampf destilliert. In den ersten Fraktionen des Destillates sind die hochmolekularen Säuren. Auch oft wiederholtes fraktioniertes Sättigen mit Silbercarbonat ermöglicht die Trennung.

Essigsäure. Sp. 118°. $CH_3.CO.OH$.

Reaktionen siehe Seite 57.

Essig.

Prüfung auf:

Kupfer, Blei, Zink: mit Schwefelwasserstoffwasser.

Schwefelsäure, Salzsäure, Salpetersäure: wie üblich.

Ameisensäure: mit Quecksilberchlorid (siehe oben).

Aldehyd: mit ammoniakalischer Silberlösung.

Unterschied der Essigarten: (6—9%ige Essigsäure.)

1) Malz- und Stärkezuckeressig scheiden auf Zusatz von Alkohol zu der stark eingeengten Probe Dextrin ab. Malzessig reduziert alkalische Kupferlösung.

2) Schnellessig hinterlässt beim Eindampfen die geringste Menge Extrakt (0,5%).

Unterschied der Essigsäuren des Handels.

1) Käufliche Essigsäure (aus essigsaurem Kalk) mit 30% Essigsäuregehalt. Wird geprüft wie die Essigarten.

2) Holzessigsäure.

Enthält beträchtlich mehr brenzliche Stoffe; sie reduziert daher kräftig Kaliumpermanganatlösung. Diese reduzierende Wirkung ist günstig für die Darstellung von Eisenbeizen.

Buttersäure. Sp. 162°. $C_3H_7.CO.OH$.

Beim Erwärmen mit konz. Schwefelsäure und Alkohol wird der nach Ananas riechende Äthylester gebildet; ebenso charakteristisch ist der ranzige Geruch der freien Säure.

Baldriansäure oder Isovaleriansäure.

Sp. 175°. $(CH_3)_2.CH.CH_2.CO.OH$.

1) Die Säure besitzt einen unangenehmen Geruch nach faulem Käse.

2) Das Baryum- und Calciumsalz der Säure ist wasserlöslich, das Silbersalz ist schwer löslich.

Prüfung auf:

Amylalkohol und *valeriansaures Amyl:* Die Säure ist bei Gegenwart dieser Körper weniger löslich. Schüttelt man 1 gr reine Säure mit 25 ccm Wasser, so erfolge klare Lösung.

Äthylalkohol: mittels der Jodoformreaktion.

Essigsäure: Man neutralisiert genau mit Ammoniak, fällt mit Eisenchlorid, filtriert und beobachtet die eventuelle Braunrotfärbung des Filtrates.

Oxalsäure. $CO.OH.CO.OH$.

Reaktionen siehe früher.

Das technische Produkt ist vorwiegend auf den Glührückstand (K, Na, Ca, Fe, Pb) zu prüfen. 3 gr Säure sollen beim Glühen keinen Rückstand hinterlassen.

Schwefelsäure, *Salpetersäure:* sollen nicht in nachweisbarer Menge vorhanden sein.

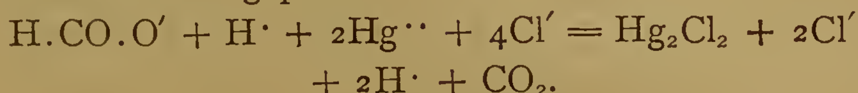
Milchsäure. $CH_3.CH.OH.CO.OH$.

1) Beim Erhitzen von Milchsäure (5 ccm) mit verdünnter Schwefelsäure (15 ccm à 30%) auf 130° entsteht Aldehyd und Ameisensäure:



$$C_3H_6O_3 = CH_3.CHO + H.CO.OH.$$

Das erhaltene Destillat wird mit ammoniakalischer Silberlösung auf Aldehyd, mit Quecksilberchloridlösung auf Ameisensäure geprüft:



$$H.CO.O' + H^{\cdot} + 2Hg^{\cdot\cdot} + 4Cl' = Hg_2Cl_2 + 2Cl' + 2H^{\cdot} + CO_2.$$

2) Beim Erwärmen von 3 ccm Milchsäure mit 10 ccm Permanganatlösung (1 : 1000) entwickelt sich ein charakteristischer Aldehydgeruch.

Prüfung auf:

Metalle: in der Asche; Zink speziell durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in die wässerige Lösung.

flüchtige Fettsäuren: durch Destillation der verdünnten Säure mit Wasserdampf und Prüfung des Destillates.

Oxalsäure: mit Kalkwasser. (Milchsaurer Kalk ist wasserlöslich.)

Milchzucker, Rohrzucker, Glycerin: Tropft man 1 ccm Milchsäure in 2 ccm Äther, so darf weder vorübergehend noch dauernd eine Trübung entstehen.

Weinsäure. CO.OH.CH.OH.CH.OH.CO.OH.

Reaktionen siehe früher.

Citronensäure. Fp. 153° wasserfrei;

$CH_2.CO.OH.COH.CO.OH.CH_2.CO.OH.$

1) 0,1 gr Säure in 1 ccm Wasser gelöst und mit 40—50 ccm Kalkwasser versetzt, giebt beim Kochen der Flüssigkeit einen weissen, flockigen Niederschlag, welcher sich beim Abkühlen wieder löst (nach ca. 3 Stunden).

2) Saures Kaliumcitrat ist wasserlöslich.

3) Beim Erhitzen entweichen nach dem Schmelzen stechend riechende, saure Dämpfe.

Prüfung auf:

Blei, Kupfer, Calcium etc.: in der Asche. 0,5 gr Säure sollen ohne Rückstand verbrennen.

Weinsäure: 1 gr Säure wird in 2 ccm Kaliumacetatlösung (1 : 20) gelöst und alsdann die Weinsäure als Wein-

stein durch Zusatz von Alkohol (4 ccm) vollständig gefällt. (E = 1°/₀.)

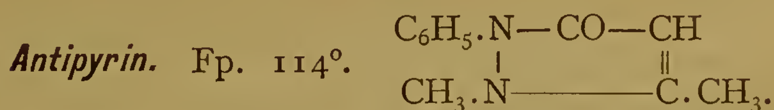
Zucker, Weinsäure, Oxalsäure: 1 gr Citronensäure, mit 10 ccm Schwefelsäure verrieben, darf keine Braunfärbung des Gemisches wahrnehmen lassen.

3. Pharmaceutische Produkte und chemische Präparate.

Die einzelnen Präparate sind bei dieser Besprechung unter Berücksichtigung ihres medizinischen Wertes zu Gruppen zusammengefasst.

Antipyretica.

Antipyrin. Fp. 114°.



1) Eisenchlorid giebt eine tiefrote Färbung, welche auf Zusatz von etwas konz. Schwefelsäure in hellgelb übergeht. E = 1 : 100 000.

2) Salpetrige Säure färbt verdünnte Lösungen blaugrün; aus konzentrierten Lösungen scheiden sich grüne Krystalle von Isonitrosoantipyrin, $C_{11}H_{11}N_2.NO$, ab. E = 1 : 10 000.

3) Gerbsäure und die allgemeinen Alkaloidreagentien (siehe diese) bewirken Fällungen.

Chinin. Fp. 175°, wasserhaltig 57°. $C_{20}H_{24}N_2O_2 + 3H_2O$.

1) Die sauren Lösungen des Chinins zeigen meist eine blaue Fluorescenz; eine Ausnahme bildet das Chlorid bezw. die salzsaure Lösung.

2) Chlorwasser (2 ccm) oder Bromwasser färbt die Lösung (10 ccm) nur nach Zusatz von überschüssigem Ammoniak (2 ccm) smaragdgrün. (Thalleiochin-Reaktion. E = 1 : 5000 für Chlor; E = 1 : 20 000 für Brom.)

Prüfung von Chininum sulfuricum auf:

Anorganische Bestandteile ($(NH_4)_2SO_4$ etc.): Nach dem Schütteln mit Alkohol-Chloroform bleiben diese ungelöst.

Nebenalkaloide: (Cinchonidin, Hydrochinin.)

1 gr Chininsulfat wird mit 10 ccm Äther und 2 ccm Ammoniak geschüttelt. Nach längerem Stehen sollen alsdann zwei klare Schichten entstehen. Eine Trübung deutet auf Cinchonin. (Liebig's Ätherprobe.)

Acetanilid. Fp. 113°. $CH_3.CO.NH.C_6H_5$. Acetanilidum.

1) Eisenchlorid bewirkt keine Färbung.

2) Beim Erhitzen mit Kalilauge und dann noch mit einigen Tropfen Chloroform erhält man Isonitril.

Kalilauge allein bewirkt eine Spaltung in Anilin und Essigsäure.

Prüfung auf:

Freies Anilin, Staub, Harz: Eine siedend heisse 3%ige Lösung soll durch einen Tropfen Permanganatlösung mindestens 5 Minuten lang rosa gefärbt bleiben.

Freie Essigsäure: Die kalt gesättigte Lösung soll Lackmuspapier nicht röten.

Phenacetin. Fp. 135°. p. $C_6H_4<^{OC_2H_5}_{NH.CO.CH_3}$ Phenacetinum.

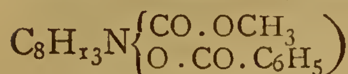
Kocht man Phenacetin mit der 10fachen Menge Salzsäure eine Minute lang, verdünnt hierauf mit dem 10fachen Volumen Wasser und fügt nach dem Erkalten einige Tropfen Chromsäurelösung hinzu, so erhält man eine rubinrote Färbung. Die Salzsäure spaltet den Acetylrest ab und das Paraamidophenetol wird als Paraverbindung leicht oxydiert.

Alkaloide.

Cocaïn. Fp. 98°. $C_{17}H_{21}NO_4$. — Cocainum hydrochloricum Fp. 185—186°.

Durch Erhitzen von 1 gr Cocaïnchlorhydrat mit 10 ccm

Schwefelsäure auf 100° während 5—10 Minuten erhält man eine Flüssigkeit, welche beim vorsichtigen Zusatz von 20 ccm Wasser einen Geruch nach Benzoësäuremethyläther und Abscheidung von Benzoësäure deutlich wahrnehmen lässt. (Abspaltung der Seitengruppen des Cocaïns



$C_8H_{13}N\begin{cases} CO.OCH_3 \\ O.CO.C_6H_5 \end{cases}$)

Prüfung auf:

Cinnamylcocaïn und *organische Beimengungen:* Fügt man einen Tropfen Permanganatlösung (1 : 1000) zu einer Lösung von 0,1 gr Cocaïnchlorhydrat in 5 ccm Wasser, so darf die Rotfärbung innerhalb 15 Minuten nicht abnehmen. Zum Vergleich dient die Färbung von 5 ccm Wasser mit einem Tropfen Permanganatlösung.

Fremde Alkaloide: Man löse 0,05 gr Chlorhydrat in 20 ccm Wasser und füge 5 ccm 3%ige Chromsäurelösung und 5 ccm 10%ige Salzsäure hinzu. Reines Cocaïn giebt hierbei eine klare Lösung.

Morphin. Fp. bei 230°. $C_{17}H_{19}NO_3 + H_2O$. — Morphinum hydrochloricum.

1) Konz. Schwefelsäure löst Morphin zu einer farblosen Flüssigkeit; trägt man in diese eine Spur Salpeter ein, so entsteht eine Braunfärbung an der Berührungsstelle. Lässt man hingegen die Lösung in Schwefelsäure 12 Stunden stehen und erwärmt alsdann während einer halben Stunde auf 100°, so erzeugt Salpeter eine blutrote Färbung.

(E = 0,00001 gr Morphinsulfat.)

2) Eine Lösung von Molybdänsäure in konz. Schwefelsäure wird beim Eintröpfeln von Morphinsalzlösung blau gefärbt. (E = 0,000005 gr.)

Prüfung auf:

fremde Alkaloide: 1) Die Lösung in Schwefelsäure wird durch diese Beimengungen oder durch Salicin, Zucker etc. braun gefärbt.

2) Der durch Ammoniak erzeugte Niederschlag soll sich in Natronlauge leicht lösen.

Chlorammonium: mit Natronlauge.

Zum Nachweis von Strychnin neben Morphin fällt man die Lösung mit Ferricyankalium. Der Niederschlag wird abgesaugt, in konz. Schwefelsäure gelöst und mit schwefelsaurem Ceroxyd auf Strychnin (siehe Alkaloide) geprüft. Das Filtrat enthält das Morphin gelöst.

Prüfung auf Alkaloide.

Die Alkaloide können infolge ihres Charakters als sekundäre oder tertiäre Amine durch eine Reihe von sogenannten allgemeinen Reagentien gefällt werden. Aus den erhaltenen Fällungen kann durch Alkalilauge die Base, das Alkaloid, wieder frei gemacht werden. Diese Reagentien sind folgende:

1) Platinchlorwasserstoffsäure, deren Anion $PtCl_6''$ dem Ammoniak ähnliche, schwer lösliche Chloroplatinate fällt.

2) Lösungen der Doppelverbindungen von Jodkalium mit Quecksilber-, Cadmium- oder Wismutjodid; die farblosen Anionen HgJ_3', CdJ_4'', BiJ_5''.

Bereitung der Lösungen:

Konzentrierte Jodkaliumlösung wird zur Hälfte mit Jodcadmium in der Siedehitze gesättigt und dann mit dem übrigen Anteil versetzt.

1,5 gr frisch gefälltes, basisches salpetersaures Wismutoxyd, 7 gr Jodkalium, 20 Tropfen Salzsäure werden nacheinander in 20 gr kochenden Wassers eingetragen. Diese Reagentien geben mit Alkaloiden weisse bis orangegelbe Niederschläge.

3) Jod in Jodkaliumlösung (12,7 gr Jod im Liter).

4) Phosphormolybdänsäurelösung.

Molybdänsaures Ammon wird mit Natriumphosphat gefällt, der Niederschlag hierauf durch Erwärmen mit Soda gelöst, die Lösung eingedampft und der Rückstand schwach

geglüht, um das Ammoniak auszutreiben. Der Rückstand wird alsdann mit salpetersäurehaltigem Wasser angerührt und gelöst. Aus 1 T. Rückstand stelle man 10 T. Lösung her.

5) Phosphorwolframsäure:

Eine Lösung von wolframsaurem Natron wird mit etwas Phosphorsäure versetzt.

Ausser diesen wichtigeren Fällungsreagentien dienen für den analytischen Nachweis der Alkaloide noch einige Reagentien, welche die Alkaloide unter Erzeugung charakteristischer Färbungen aufnehmen. Mit diesen Reagentien geben vorwiegend die seltener vorkommenden Alkaloide schöne Färbungen, während die öfter zu prüfenden Basen farblose Lösungen geben.

Die Farbreagentien sind folgende:

1) Konz. Schwefelsäure:
Narkotin erzeugt eine Gelbfärbung der Säure.

2) Konz. Salpetersäure:
Gelbfärbung bewirken: Strychnin, Narkotin, Veratrin.
Rotfärbung bewirken: Brucin (in orangegelb übergehend) und Morphin (rotgelb).

3) Erdmann's Reagens. (10 Tropfen sehr verdünnter Salpetersäure in 20 ccm konz. Schwefelsäure.)
Giebt Rotfärbung mit Brucin (später gelb), Morphin (braunrot) und Narkotin.

4) Fröhde's Reagens. (1 mgr molybdänsaures Ammon pro ccm konz. Schwefelsäure.)
Violettfärbung (später blassrosa) bewirkt Morphin.

5) Mandelin's Reagens. (1 gr vanadinsaures Ammon in 200 ccm Schwefelsäure gelöst.)
Gelbfärbung bei Brucin- und Veratrinzusatz.
Rotfärbung bei Atropin-, Morphin-, Narkotinzusatz.

6) Flückiger's Reagens. (0,02 gr Kaliumpermanganat in 10 ccm Wasser und 30 ccm konz. Schwefelsäure gelöst.)
Blauviolette Färbung (später rotgelb) bewirkt Strychnin.

Die Empfindlichkeit dieser beiden Arten von Reaktionen ist in vielen Fällen ausserordentlich gross, z. B. für Strychnin bis zu 0,0005 mgr.

Trennung und Nachweis der häufiger vorkommenden Alkaloide.

Die Alkaloide lassen sich in 2 Abteilungen trennen und zwar:

A) *Flüchtige Alkaloide:* Nikotin und Coniin.

Die Basen sind ölig und können für sich verflüchtigt oder mit Wasserdampf abdestilliert werden.

Das Coniin wird durch seine Schwerlöslichkeit vom Nikotin getrennt.

Nikotin: $C_{10}H_{14}N_2$ 1) Ätherische Lösungen von der Base und Jod (1 : 100) scheiden beim Zusammenbringen zuerst ein braunrotes Harz ab und dann rubinrote Krystallnadeln.

2) Platinchlorwasserstoffsäure fällt einen weisslichgelben, flockigen Niederschlag.

Coniin: $C_8H_{17}N$ 1) Chlorwasser erzeugt einen weissen, in Salzsäure löslichen Niederschlag.

2) Platinchlorwasserstoffsäure bewirkt keine Fällung. (Unterschied von Nikotin.)

B) *Nicht flüchtige Alkaloide.*

Die Basen sind fest.

1. Gruppe.

Alkalilauge fällt die Alkaloide, ein Überschuss der Lauge löst sie aber wieder auf.

Morphin und Cocaïn.

Zu ihrer Trennung wird die zu untersuchende Salzlösung mit Ammoniak gerade alkalisch gemacht und hierauf

mit Petroläther ausgeschüttelt, welcher nur das Cocaïn aufnimmt.

Der spezielle Nachweis ist früher angegeben.

2. *Gruppe.*

Alkalilauge fällt die Salzlösungen dieser Alkaloide, ohne, im Überschuss angewendet, sie in erheblicher Menge wieder zu lösen. Die Alkaloide werden ferner durch Natriumbicarbonat selbst aus saurer Lösung gefällt.

Narkotin, Chinin, Cinchonin.

Die angesäuerte Lösung der Alkaloide wird durch Ausschütteln mit Chloroform von Narkotin befreit. (Ermöglicht durch die hydrolytische Zersetzung seiner Salze.) Die wässerige Lösung scheidet nach Zusatz von Ammoniak und nach dem Durchschütteln mit Äther (mit 2°/₀ Alkoholgehalt) Cinchonin ab, während Chinin im ätherischen Auszug gelöst ist.

Narkotin-Lösung giebt nach Zusatz von Chlorwasser und $C_{22}H_{23}NO_7$ Ammoniak eine gelbrote Färbung.

Chininsalze färben sich, in gleicher Weise behandelt, grün, während Cinchoninsalze eine weisse Fällung geben.

Cinchonin $C_{19}H_{22}N_2O$ sublimiert leicht; seine Salzlösungen geben mit Ferrocyankaliumlösung einen flockigen Niederschlag, der sich in der Wärme löst und beim Erkalten in charakteristischen goldgelben Schüppchen oder Nadeln auskrystallisiert.

3. *Gruppe.*

Die Salzlösungen der Alkaloide dieser Gruppe werden durch Alkali (auch im Überschuss angewendet) gefällt; Natriumbicarbonat bewirkt hingegen in sauren Lösungen keine Fällung.

Strychnin, Brucin, Veratrin, Atropin.

Zur Einzeltrennung wird aus dem Gemisch der Basen zuerst Strychnin durch Ausziehen mit absolutem Alkohol als unlösliches Pulver abgeschieden. Zur Trennung der übrigen Alkaloide macht man ihre Lösung mit Ammoniak alkalisch und zieht Brucin und Veratrin mit Petroläther aus und hierauf Atropin mit Äther. Brucin und Veratrin lassen sich ohne weitere Trennung nebeneinander nachweisen.

Strychnin: $C_{21}H_{22}N_2O_2$ 1) Flückiger's Reagens giebt eine blauviolette Färbung, welche allmählich in rotgelb übergeht.

2) Cerdioxyd bewirkt in einer Lösung von Strychnin in Schwefelsäure eine prachtvoll blaue Färbung, welche später in kirschrot übergeht. E = 0,0005 mgr (Sonnenschein'sche Reaktion).

Brucin: $C_{23}H_{26}N_2O_4$ färbt konz. Salpetersäure hochrot; beim Erwärmen mit etwas Zinnchlorür geht die Färbung in violett über.

Veratrin: $C_{32}H_{49}NO_9$ Die Lösung in konz. Schwefelsäure zeigt eine gelbe Farbe, welche nach kurzer Zeit in blut- und purpurrot übergeht.

Atropin: $C_{17}H_{23}NO_3$ Fügt man zu Atropin, welches mit konz. Schwefelsäure bis zur Bräunung erhitzt wurde, etwas Wasser, so tritt ein charakteristischer Geruch nach Schlehenblüten auf.

Isolierung und Reinigung der Alkaloide.

Die fein zerkleinerten Rinden, Samen, Blätter etc. werden mit Kalk, Natronlauge oder Soda neutralisiert, beziehungsweise alkalisch gemacht und alsdann mit warmem Mineralöl ausgezogen. Die Alkaloide werden hierauf durch verdünnte Schwefelsäure dem Öl entzogen.

Die Alkaloide können auch dem Material, Droguen, Verdampfungsrückstand etc. mittels heissen Alkohols entzogen werden. Die alkoholischen Auszüge hinterlassen bei der Destillation die Alkaloide, welche zur weiteren Reinigung in wässeriger Säure aufgenommen, nochmals gefällt und ausgezogen werden.

Für den toxikologischen Nachweis der Alkaloide werden die zu untersuchenden Objekte in ähnlicher Weise behandelt.

Nach der Methode Stas wird das Untersuchungsobjekt in zerkleinertem Zustande oder bei Flüssigkeiten in Sirupkonsistenz mit dem doppelten Gewicht an Alkohol versetzt und Weinsäure (0,5—2 gr) bis zur stark sauren Reaktion hinzugefügt. Hierauf erwärmt man mehrere Stunden am Rückflusskühler und filtriert das Gemisch nach dem Erkalten, wobei der Rückstand mit Alkohol gut ausgewaschen wird. Die alkoholische Lösung wird abdestilliert (bezw. bei 30—35° abgedunstet), der Rückstand mit Wasser verdünnt, filtriert und dann eingeengt. Dieser Rückstand wird mit der genügenden Menge absoluten Alkohols versetzt und das Abgeschiedene durch Filtration getrennt. Man destilliert den Alkohol der Lösung ab, nimmt den Rückstand in wenig Wasser auf, fügt Natriumbicarbonat hinzu, bis ein Aufbrausen durch freiwerdende Kohlensäure nicht mehr erfolgt, und schüttelt die Flüssigkeit mit Äther wiederholt aus. Beim Abdunsten der ätherischen Auszüge hinterbleiben die Alkaloide. Sollten diese durch beigemengte färbende Substanzen verunreinigt sein, so löst man sie in Wasser unter Zusatz von Weinsäure auf und zieht nun aus der sauren Lösung die färbenden Beimengungen, aus der hierauf mit Bicarbonat versetzten Lösung die Alkaloide mit Äther aus.

Die Alkaloide werden der eingehenderen Untersuchung zu unterwerfen sein.

Schlafmittel.

Chloroform. Chloroformium. Siehe Seite 118.

Sulfonal. $\frac{CH_3}{CH_3}>C<\frac{SO_2C_2H_5}{SO_2C_2H_5}$. Fp. 125°. Sulfonalum.

1) Säuren, Alkalien, Halogene und Oxydationsmittel sind ohne Einwirkung.

2) Erhitzt man Sulfonal mit dem doppelten Gewicht an Cyankalium, so wird das Merkaptan zurückgebildet, welches an seinem Geruche leicht kenntlich ist.

Prüfung auf:

Merkaptan: durch Erwärmen mit der 50-fachen Menge Wasser.

Organische Substanzen: mit Kaliumpermanganat.

Salz- und Schwefelsäure: wie üblich.

Chloralhydrat. $CCl_3.CH<\frac{OH}{OH}$, Fp. 57°. Chloralum hydratum, siehe Alkoholpräparate.

Antiseptica und Adstringentia.

Phenol. $C_6H_5.OH$. Fp. 40—42°, Sp. 178—182°. Acidum carbolicum.

Resorcin. m-$C_6H_4(OH)_2$. Fp. 118°. Resorcinum.

Beide Verbindungen werden später besprochen, siehe Zwischenprodukte.

Salicylsäure. o-$C_6H_4<\frac{OH}{CO.OH}$. Fp. 155—156°. Acidum salicylicum.

1) Eisenchlorid färbt die Lösung der Säure oder ihrer Salze intensiv violett. E = 1 : 500 000.

(Unterschied von m- und p-Oxybenzoësäure.)

2) Bromwasser fällt einen gelben Niederschlag von Dibromsalicylsäure.

3) Festes Salicylat oder feste Säure giebt beim

Erwärmen mit Methylalkohol und konz. Schwefelsäure den charakteristischen Geruch des Gaultheriaöles:



$$C_6H_4<^{OH}_{CO.OH} + CH_3.OH = C_6H_4<^{OH}_{CO.OCH_3} + H_2O.$$

Prüfung auf:

Phenol: Die Säure (1 gr) wird mit Sodalösung (10 ccm) erwärmt, bis alle Kohlensäure ausgetrieben ist und die Lösung deutlich alkalisch reagiert. Nach dem Erkalten schüttelt man mit dem gleichen Volum Äther aus. Der ätherische Auszug darf beim Verdampfen keinen nach Phenol riechenden Rückstand geben. Phenol wird durch die Carbonate nicht zersetzt, kann daher mit Äther ausgezogen werden.

Organische Substanz: mit konz. Schwefelsäure.

Salol. $C_6H_4<^{OH}_{CO.OC_6H_5}$. Fp. 42—43°. Salolum.

1) Die charakteristische Färbung mit Eisenchlorid tritt nur auf, wenn dieses in eine alkoholische Lösung von Salol eingetragen wird.

2) Natronlauge verseift Salol beim Erwärmen; auf Salzsäurezusatz fällt Salicylsäure aus. (Phenolgeruch!)

Prüfung auf:

freie Säure: mit feuchtem Lackmuspapier.

Salicylsäure: Mit 50 Teilen Wasser geschüttelt, soll der Auszug weder mit Eisenchlorid noch durch

Schwefelsäure: mit Chlorbaryum Reaktion zeigen.

Jodoform. CHJ_3. Fp. 115°. Jodoformium.

Reaktionen wie früher.

Prüfung auf:

Pikrinsäure: 1 gr Substanz wird mit 10 ccm Wasser geschüttelt; das Filtrat sei farblos. Pikrinsäure würde eine gelbe Lösung, namentlich nach Zusatz von Ammoniak, geben.

Alkalichloride, -jodide und -carbonate: 1) Beim Erhitzen einer Probe bleiben die Salze als Rückstand.

2) Prüfen des wässerigen Auszuges mit Silber- und Baryumnitrat.

Formaldehyd. CH_2O. Formaldehydum solutum.

Prüfung auf:

Ameisensäure: mit Lackmus, oder durch Schütteln mit kohlensaurem Kalk und Fällen des Kalkes im Filtrat.

Chlor, Schwefelsäure: wie üblich.

Kreosot. Kreosotum.

Dies ist ein Gemenge von Guajacol und Kreosol.



$$C_6H_4 \begin{cases} OCH_3 & (1) \\ OH & (2) \end{cases} \quad \text{und} \quad C_6H_3 \begin{cases} CH_3 & (1) \\ OCH_3 & (3) \\ OH & (4) \end{cases}$$

1) Eisenchlorid färbt die alkoholische Lösung blau (Guajacol).

2) Bromwasser erzeugt in wässeriger Kreosotlösung einen rotbraunen Niederschlag.

Prüfung auf:

Kohlenwasserstoffe: 1 ccm Kreosot mit 2,5 ccm Natronlauge geschüttelt, gebe eine klare Lösung.

Hochsiedende Teerbestandteile: 1 ccm Kreosot, 2 ccm Barytwasser und 2 ccm Petroleumbenzin miteinander geschüttelt, sollen keine Färbung des Benzins erkennen lassen.

Phenole: 1 T. Kreosot erstarre mit 10 T. alkoholischer Kalilauge (1 : 5) zu einer festen, krystallinischen Masse. Phenolate bleiben in Lösung oder verhindern das Erstarren.

Tannin. $C_{10}H_{14}O_9$.

1) Ferriionen werden durch Tanninlösung unter Bildung eines blauschwarzen Niederschlages gefällt.

2) Leimlösung bewirkt eine weisse Fällung; überschüssige Leimlösung löst den Niederschlag in der Wärme. (Unterschied von Gallussäure.)

Prüfung auf:

Äthergehalt: durch den Geruch.

Dextrin: Gleiche Teile von wässeriger Tanninlösung und Weingeist müssen sich klar mischen.

Gallussäure: Cyankalium färbt Gallussäurelösung rot.
Aschengehalt (normal 0,5%).

4. Ätherische Öle.

Die Bewertung der ätherischen Öle erfolgt meist auf Grund quantitativer Bestimmungen, da sie die gewünschten reinen Substanzen nur zu einem mehr oder minder grossen Prozentsatz enthalten. Die qualitative Analyse beschränkt sich daher vorwiegend auf die Charakterisierung der Begleitstoffe und der reinen Substanzen an sich, nachdem die jeweilig vorliegenden Materialien im Allgemeinen erkannt worden sind.

Reagiert z. B. das Öl sauer, so können entweder durch Schütteln mit kalter Sodalösung freie Säuren, oder durch Schütteln mit Alkalilauge Phenole ausgezogen werden. Die wässerigen Laugen scheiden alsdann beim Ansäuern die Säuren oder Phenole wieder ab, beziehungsweise geben diese an Äther ab. Grössere Mengen der Körper lassen sich auch an der Volumenänderung des Öles erkennen.

Aldehyde und Ketone werden beim Durchschütteln des Öles mit Bisulfitlösung in krystallinische Doppelverbindungen übergeführt und als solche abgetrennt. Später wird aus ihnen durch verdünnte Säure der ursprüngliche Körper wieder abgespalten.

Reagierte das Öl neutral, so wird eine Probe davon direkt, oder das wie oben gereinigte Öl mit alkoholischer Kalilauge während einer halben Stunde gekocht, hierauf der Alkohol abdestilliert oder verdampft und mit verdünnter Salzsäure die bei der Verseifung der Ester oder Laktone gebildeten Säuren, resp. Oxysäuren ausgefällt.

Alkohole werden nach der Reaktion von Schotten-Baumann (siehe Seite 105) nachgewiesen; Äther (Phenoläther) hingegen durch Spaltung mit Jodwasserstoff. (S. 106.)

Etwa vorhandene Kohlenwasserstoffe werden durch mehrmaliges Destillieren oder Erhitzen des Öles auf 150

bis 180° mit metallischem Natrium isoliert, welches die sauerstoffhaltigen Verbindungen zerstört.

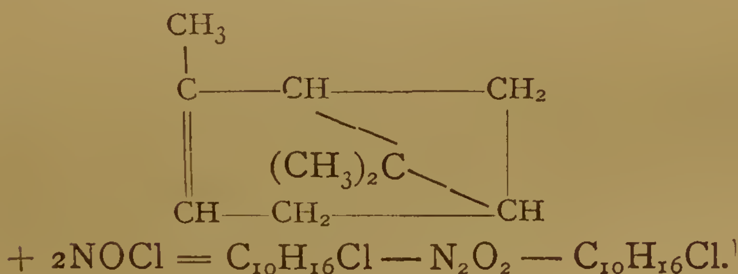
Nachweis der wichtigeren Bestandteile der ätherischen Öle.

Terpene.

Pinen. Sp. 155—156°. $C_{10}H_{16}$

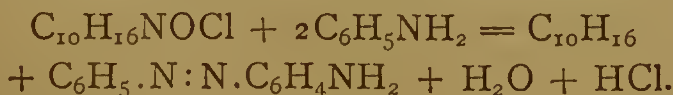
Ein Gemisch gleicher Teile von Terpen, Eisessig und Äthylnitrit wird nach guter Kühlung mit 1—2 Kubikcentimetern konz. Salzsäure (pro 5 gr Terpen) tropfenweise versetzt. Das abgeschiedene weisse Krystallpulver filtriert man ab und wäscht es mit Alkohol aus. Die reine Substanz schmilzt bei 103°.

Bei dieser Reaktion addiert Pinen das freigemachte Nitrosylchlorid zu Pinennitrosylchlorid (Bisnitrosylderivat); dieses Verhalten zeigen fast alle Terpene, so dass diese Verbindungen zu ihrer Abtrennung aus Gemischen benutzt werden.



$$+ 2NOCl = C_{10}H_{16}Cl - N_2O_2 - C_{10}H_{16}Cl.$$[1]

Zur besseren Charakterisierung werden die Nitrosylchloride mit überschüssigem Anilin gekocht; es bildet sich Pinen wieder, dieses ist aber optisch inaktiv (Sp. 155° bis 156°). Nebenbei entsteht Amidoazobenzol:

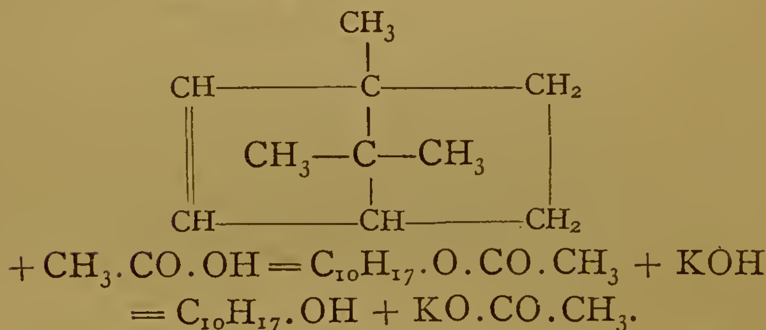


$$C_{10}H_{16}NOCl + 2C_6H_5NH_2 = C_{10}H_{16}$$
$$+ C_6H_5.N:N.C_6H_4NH_2 + H_2O + HCl.$$

Camphen.
$C_{10}H_{16}$
Fp. 48—49°
Sp. 160—161°

Das Terpen erwärme man gelinde (auf 50—60°) unter Umschütteln mit dem doppelten Gewicht an Eisessig und wenig 50%-iger Schwefelsäure während 2—3 Stunden. Ist das Gemisch homogen geworden, so wird es in Wasser gegossen, wodurch ein Ester ausfällt, welchen man wäscht und durch Erwärmen mit alkoholischer Kalilauge verseift. Dampft man hierauf den Alkohol ab und rührt den Rückstand mit Wasser an, so bleibt eine krümelige Masse zurück, welche durch Umkrystallisieren aus Petroläther gereinigt wird.

Das Camphen wird bei dieser Reaktion in Isobornylacetat übergeführt, aus welchem dann das Isoborneol (Fp. 212°) freigemacht wird:



$$+ CH_3.CO.OH = C_{10}H_{17}.O.CO.CH_3 + KOH$$
$$= C_{10}H_{17}.OH + KO.CO.CH_3.$$

Camphen giebt keine Verbindung mit Nitrosylchlorid.

Limonen.
Sp. 175—176°.

Das Terpen wird zu seinem Nachweis in das Tetrabromid verwandelt. Zu dem Zwecke löst man es in der 4-fachen Menge Eisessig und fügt unter Kühlung Brom bis zur beginnenden Rotfärbung zu; die abgeschiedenen Krystalle werden abgesaugt und aus Essigäther umkrystallisiert. Der Schmelzpunkt des Tetrabromides liegt bei 104°.



$$CH_3.C\lessgtr^{CH_2-CH_2}_{CH-CH_2}>CH - C\lessgtr^{CH_2}_{CH_3} + 4Br = C_{10}H_{16}Br_4.$$

Dipenten. Sp. 175—176°. Das Tetrabromid des Dipentens schmilzt bei 124—125°; es ist schwer löslich in Wasser. (Unterschied von Limonen.)

Pinen und Camphen bilden nur Dibromide.

Alkohole.

Linalool.



$CH_3.C(CH_3):CH.CH_2.CH_2.C(CH_3)(OH).CH:CH_2.$

Sp. 197—199°.

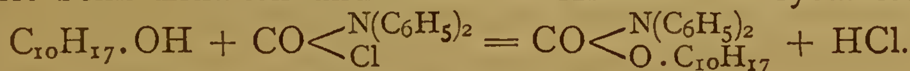
Es bildet nur flüssige Derivate und wird daher zu seinem Nachweis in Citral (durch Oxydation) übergeführt.

Geraniol.



$CH_3.C(CH_3):CH.CH_2.CH_2.C(CH_3):CH.CH_2.OH.$ Sp. 230°.

1) 1 gr Öl, 1,5 gr Diphenylcarbaminchlorid und 1,35 gr Pyridin werden 2 Stunden lang auf kochendem Wasserbade erhitzt. Das Gemisch wird alsdann mit Wasser ausgekocht. Das entstandene Diphenylurethan (Fp. 82°) erstarrt beim Erkalten und wird aus Alkohol umkrystallisiert.



$$C_{10}H_{17}.OH + CO<^{N(C_6H_5)_2}_{Cl} = CO<^{N(C_6H_5)_2}_{O.C_{10}H_{17}} + HCl.$$

2) Geraniol lässt sich als primärer Alkohol auch durch seine Chlorcalciumverbindung abscheiden.

Citronellol.

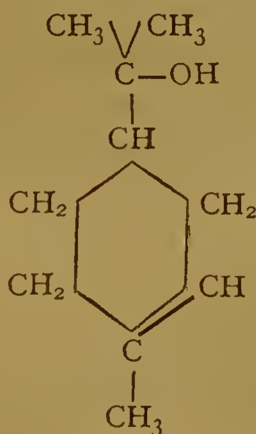


$CH_3.C(CH_3):CH.CH_2.CH_2.CH(CH_3).CH_2.CH_2.OH.$

Sp. 225—226°.

Dasselbe wird zum Nachweis in seinen Aldehyd übergeführt.

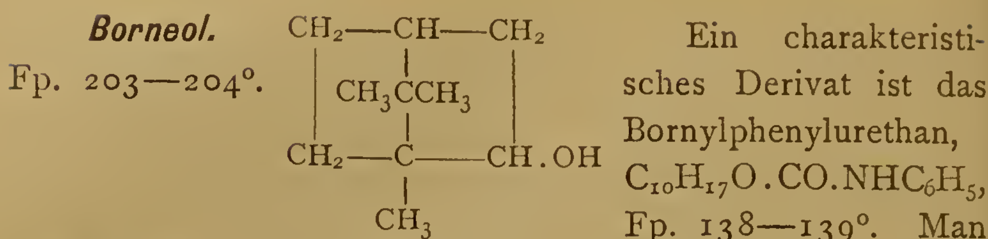
Terpineol. Fp. 35°.



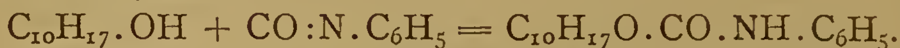
1) Als tertiärer, ungesättigter Alkohol bildet es ein Additionsprodukt mit Nitrosylchlorid (Darstellung siehe Pinen), dessen Schmelzpunkt bei 112—113° liegt.

2) Durch Schütteln mit konz. Jodwasserstoffsäure entsteht das Dijodhydrat $C_{10}H_{18}J_2$ (Fp. 77 bis 78°).

Borneol. Fp. 203—204°.



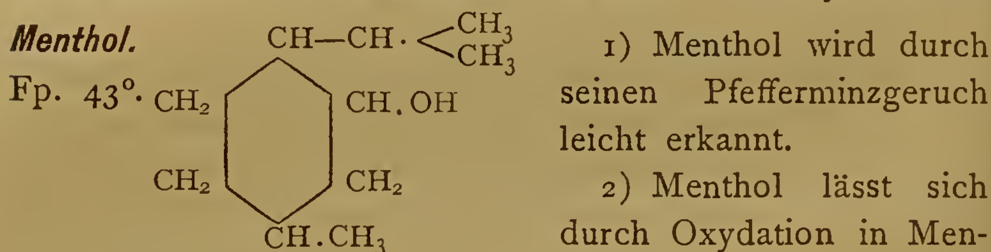
Ein charakteristisches Derivat ist das Bornylphenylurethan, $C_{10}H_{17}O.CO.NHC_6H_5$, Fp. 138—139°. Man erhält diese Verbindung durch längeres Stehenlassen eines Gemisches der molekularen Mengen von Borneol und Phenylisocyanat:



$$C_{10}H_{17}.OH + CO:N.C_6H_5 = C_{10}H_{17}O.CO.NH.C_6H_5.$$

Zur Reinigung wird die feste Masse zuerst mit Petroläther ausgekocht und alsdann aus Alkohol umkrystallisiert.

Menthol. Fp. 43°.



1) Menthol wird durch seinen Pfefferminzgeruch leicht erkannt.

2) Menthol lässt sich durch Oxydation in Menthon überführen.

10 gr Menthol werden in eine 30° warme Lösung von 13 gr Kaliumbichromat und 12 gr konz. Schwefelsäure in 60 gr Wasser eingetragen. Die Masse erwärmt sich beim Umschütteln; es bildet sich eine schwarze Chromverbindung, welche in eine braune Masse und Menthon zerfällt, wenn die Temperatur des Gemisches auf 53° gestiegen ist. Nach dem Erkalten wird das Keton mit Äther ausgezogen, seine Lösung mit Wasser, später mit verdünnter Natronlauge gewaschen und hierauf der Äther abdestilliert. Zur weiteren Reinigung destilliert man das erhaltene Menthon mit Wasserdämpfen ab. Das ölige Produkt (Sp. 207°) ist durch die Überführung in sein Oxim zu charakterisieren (siehe Menthon).

Aldehyde.

Citral; Geranial.

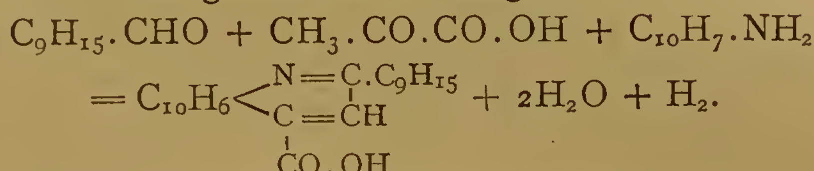


$CH_3.C(CH_3):CH.CH_2.CH_2.C(CH_3):CH.CHO.$

Sp. 110—112° bei 12 mm B.

Lösungen gleicher Anteile von Citral, Brenztraubensäure und β-Naphtylamin in absol. Alkohol werden während 3 Stunden am Rückflusskühler erhitzt.

Die so gebildete Citrylnaphtocinchoninsäure (Fp. 197 bis 200°) wird abfiltriert, zur Reinigung in Ammoniak gelöst und mit Essigsäure wieder ausgefällt.



$$C_9H_{15}.CHO + CH_3.CO.CO.OH + C_{10}H_7.NH_2$$
$$= C_{10}H_6 \langle {}^{N = C.C_9H_{15}}_{C = CH} \;\; + 2H_2O + H_2.$$
$$\quad CO.OH$$

Diese Reaktion ist besonders charakteristisch für Aldehyde. Ketone können sich nicht in gleicher Weise umsetzen.

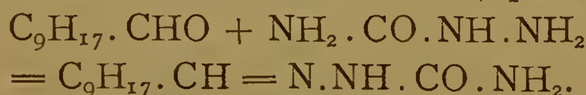
Citronellal.



$CH_3.C(CH_3):CH.CH_2.CH_2.CH(CH_3).CH_2.CHO.$

Sp. 205—208°.

1) Die alkoholische Lösung wird mit einer Lösung von Semicarbazidchlorhydrat und Natriumacetat geschüttelt. Das abgeschiedene Carbazid wird aus Chloroform und Ligroin umkrystallisiert und in Blättchen (Fp. 84°) erhalten.



$$C_9H_{17}.CHO + NH_2.CO.NH.NH_2$$
$$= C_9H_{17}.CH = N.NH.CO.NH_2.$$

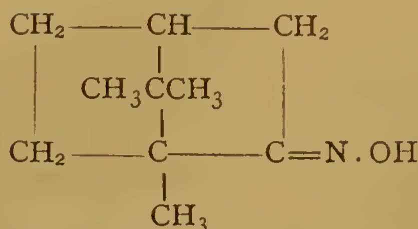
2) Citronellal-β-Naphtocinchoninsäure krystallisiert in farblosen Nadeln vom Schmelzpunkt 225°.

Ketone.

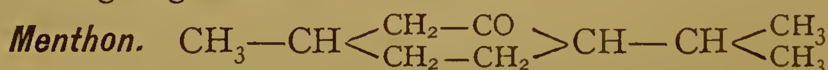
Campher. Fp. 176,5°.

Campher wird durch sein Oxim nachgewiesen:

5 gr Campher werden mit 50 gr Alkohol, 4—5 gr Hydroxylaminchlorhydrat und 6—8 gr Natronlauge im Wasserbade digeriert, bis sich eine mit Wasser verdünnte Probe klar in Natronlauge löst. Alsdann wird das Oxim aus der gesamten Mischung mit Wasser gefällt und aus Alkohol umkrystallisiert. Das reine Oxim schmilzt bei 118—119°.



Zur Trennung und zum Nachweis von Borneol neben Campher wird das Gemisch (5—10 gr) mit überschüssigem Bernsteinsäureanhydrid 2 Tage lang auf 130—140° erhitzt. Die Schmelze giebt mit Äther behandelt einen Rückstand von überschüssigem Anhydrid, während der Campher und der saure Bernsteinsäureester des Borneols in Lösung sind. Wird der ätherische Auszug mit Lauge oder Sodalösung genügend gewaschen, so geht der Ester in die wässerige Lösung, der Campher verbleibt hingegen im Äther. Der saure Ester lässt sich durch Ausschütteln der nun wieder angesäuerten, wässerigen Lösung mit Äther und Verdampfen des Auszuges gewinnen.



Menthon. $CH_3—CH<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2—CO}{CH_2—CH_2}>CH—CH<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_3}{CH_3}$

Sp. 207. Das Oxim (Fp. 59°) ist für Menthon charakteristisch.

Phenole und Äther.

Thymol. $C_6H_3.CH_3(^1).OH(^3).C_3H_7(^4)$. Fp. 50—51°.

1) Thymol ist löslich in Alkalilauge.

2) Bromwasser erzeugt eine milchige Trübung (E = 1 : 60 000).

3) Eisenchloridlösung erzeugt keine Farbenänderung.

Prüfung auf:

Phenol: mit Eisenchlorid.

Zucker, Salze: durch Verflüchtigen der Probe auf dem Wasserbad.

Eugenol. $C_6H_3.C_3H_5(^1).OCH_3(^3)OH(^4)$. Sp. 253—254°.

1) Eugenol (5 gr) mit 15%iger Natronlauge und hierauf langsam (unter Kühlung) mit Benzoylchlorid (6 gr)

versetzt, giebt ein Öl, welches in Alkohol aufgenommen, Krystalle von Benzoyl-Eugenol (Fp. 69—70°) abscheidet.

2) Ammoniakalische Silberlösung wird durch Eugenol reduziert.

3) Eisenchlorid färbt die alkoholische Lösung von Eugenol violett.

Prüfung auf:

Terpene: mittels deren optischer Aktivität.

Kohlenwasserstoffe: durch Lösen der Probe in verdünnter Kalilauge.

Ester und Oxyde.

Methylsalicylat. $C_6H_4<^{OH}_{CO.OCH_3}$. Sp. 224°.

1) Der Ester löst sich in verdünnter, kalter Natronlauge ohne Zersetzung, kann also durch Säuren aus dieser Lösung wieder unverändert abgeschieden werden.

2) Eisenchloridlösung färbt sich durch den Ester violett.

Cineol. $CH_3—C\begin{matrix}CH_2—CH_2\\—O—\\CH_2—CH_2\end{matrix}C<^{CH_3}_{CH_3}$. Sp. 176°.

Cineol, mit dem gleichen Volum Petroläther versetzt, wird mit trocknem Bromwasserstoff unter Kühlung gesättigt. Es scheidet sich Hydrobromid, welches bei 56—57° schmilzt, ab.

Prüfung der ätherischen Öle auf Verfälschungen.

Die ätherischen Öle werden auf ihre Reinheit durch quantitative Bestimmung der Grundsubstanz (Phenol-, Ester-, Aldehydgehalt) und ihrer physikalischen Constanten geprüft. Als minderwertige Beimengungen können sie Terpentinöl, Alkohol, fettes Öl oder Petroleum enthalten.

Terpentinöl: Das Öl wird destilliert und die Fraktion um 160° mit Nitrosylchlorid auf Terpentinöl geprüft.

Alkohol: Durch Ausschütteln mit Wasser, oder durch

Abdestillieren der niedrig siedenden Fraktion und deren Prüfung auf Alkohol mittels der Jodoformreaktion.

Fettes Öl: Beim Verdunsten einer Probe auf Filtrierpapier hinterlassen fette Öle einen durchscheinenden Fleck. Erhitzt man eine Probe mit Kaliumbisulfat, so entwickelt sich Acroleïn.

Petroleum: Beim Lösen des Öles in Alkohol wird etwa beigemengtes Petroleum abgeschieden.

5. Fette und Wachsarten.

Die Fette und Wachsarten lassen sich nach ihrer Konsistenz in folgende vier Gruppen einteilen:

1) Flüssige Fette: Öle oder Thrane.
2) Halbweiche Fette (Schmalz- und Butterarten).
3) Feste Fette.
4) Wachsarten.

Ihrer chemischen Zusammensetzung nach sind sie Ester der Fettsäuren und als solche sämtlich:

1) durch wässerige oder alkoholische Alkalilauge zersetzbar d. h. verseifbar. Bei dieser Reaktion wird die Säure als Seife an das Alkali gebunden und der Alkohol bleibt nach dem Verdünnen der Lauge in Lösung (Glycerin) oder scheidet sich nach dem Erkalten als feste Masse ab (hoch-molekulare Alkohole der Fettreihe: Cetyl-, Ceryl-, Myricylalkohol, oder aromatische Alkohole: Cholesterin, Phytosterin). Die Wachsarten (fälschlich unverseifbar genannt) liefern die hoch-molekularen, fetten Alkohole; Cholesterin findet sich in Tierfetten, Phytosterin in Pflanzenfetten und Glycerin in der überwiegenden Mehrzahl der verschiedenen Fette. Die Seifenlösungen scheiden beim Ansäuern die freien Fettsäuren als feste Masse (gesättigte Fettsäuren) oder als Öle (ungesättigte Fettsäuren, Ölsäuren) ab.

Man verseife Proben von Talg, Olivenöl, Wachs, Leinöl, Ricinusöl, Wollfett und erhitze zu diesem Zweck je 10 T.

Fett in 30—40 T. Alkohol mit 4—6 T. Kaliumhydrat gelöst in 20 T. Wasser während einer ½—1 Stunde am Rückflusskühler oder am Steigrohr. Auf diese Weise wird das zu den nachstehenden Prüfungen nötige Material erhalten.

Durch Erhitzen der Fette mit alkoholischem Ammoniak werden Fettsäureamide, aber keine Seifen gebildet.

2) Konz. Schwefelsäure wirkt unter beträchtlicher Wärmeentwicklung auf die Fette und Öle ein. Die Öle mit ungesättigten Fettsäuren geben hierbei meist die grössten Temperaturzunahmen, so dass hiernach Schlüsse auf die qualitative Zusammensetzung der Fettarten gezogen werden können.

Maumené's Probe: 25 gr Öl werden mit 5 ccm konz. Schwefelsäure gemischt und mit dem Thermometer durchgerührt. Die Differenz zwischen Anfangs- und Endtemperatur des Öles giebt die zu konstatierende Temperaturerhöhung; diese beträgt z. B. bei:

Olivenöl 42°; Ricinusöl 47°; Rüböl 57°; Mohnöl 70°; Hanföl 98°; Nussöl 101°; Leinöl 133°.

Die qualitative Analyse kann nur einen allgemeinen Anhalt für die Bewertung der Fette geben, da die Trennung der einzelnen Bestandteile (z. B. Fettsäuren) in den meisten Fällen experimentelle Schwierigkeiten bietet; sie wird daher auf die Charakterisierung der allgemeinen Verbindungsgruppen beschränkt, während die quantitativen Bestimmungen über den Wert und die Reinheit der Fettarten allein entscheiden.

Nachweis und Eigenschaften der wichtigeren Bestandteile der Fettarten.

Fettsäuren von der Zusammensetzung $C_nH_{2n}O_2$.

Die niedrig-molekularen Säuren: Buttersäure, Isovaleriansäure, Capron- und Caprylsäure, sind mit Wasserdämpfen flüchtig und können so von den hoch-molekularen Säuren:

Palmitinsäure ($C_{16}H_{32}O_2$) und Stearinsäure ($C_{18}H_{36}O_2$) getrennt werden.

Palmitin-** und **Stearinsäure (Fp. 62° und 69°). Gemische dieser Säuren bilden das Material für die Stearinkerzen.

1) Die Alkalisalze lösen sich ziemlich schwer in kaltem Wasser; die hierbei gleichzeitig entstandene Trübung rührt von saurem fettsauren Salz her. Beim Kochen lösen sie sich klar; geben aber beim Erkalten wieder eine trübe, zähe Masse (Seifenleim).

2) Bleisalze fällen aus den Lösungen der fettsauren Alkalien die entsprechenden Bleisalze, welche in Äther unlöslich sind.

3) Die Säuren addieren kein Brom; salpetrige Säure wirkt auf sie nicht ein.

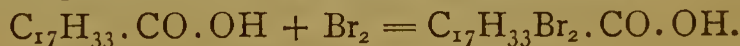
Fettsäuren von der Zusammensetzung $C_nH_{2n-2}O_2$ (*Ölsäuren*).

Ölsäure $C_{18}H_{34}O_2$; $C_8H_{17}.CH:CH.C_7H_{14}.CO.OH$. Fp. 14°.

1) Die Alkalisalze sind leichter löslich als diejenigen der Stearinsäure.

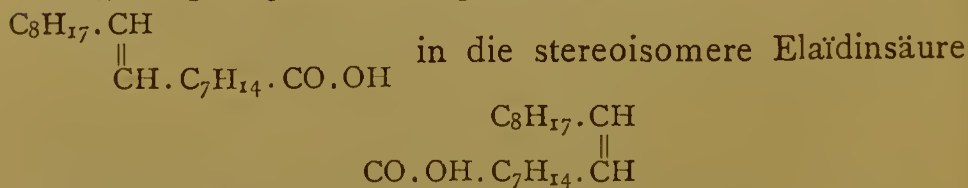
2) Das Bleisalz ist löslich in Äther.

3) Brom (4 T. = 1 Mol.) wird unter jeweiliger Entfärbung von der Ölsäure (7 T. = 1 Mol.) addiert. Erfolgt keine weitere Aufnahme von Brom (kräftig schütteln!), so wäscht man mit Natriumthiosulfatlösung aus. Das hinterbleibende gelbliche Öl ist Dibromstearinsäure:



$$C_{17}H_{33}.CO.OH + Br_2 = C_{17}H_{33}Br_2.CO.OH.$$

4) Salpetrige Säure lagert die Ölsäure



$$\begin{array}{l} C_8H_{17}.CH \\ \quad\ \| \\ \quad CH.C_7H_{14}.CO.OH \end{array}$$ in die stereoisomere Elaïdinsäure $$\begin{array}{r} C_8H_{17}.CH \\ \| \\ CO.OH.C_7H_{14}.CH \end{array}$$

um, welche zum Unterschied von der Ölsäure fest ist.

Man schüttle ein Gemisch von 3 T. Ölsäure (oder Öl)

mit 1 T. konz. Salpetersäure und etwas Nitritlösung gut durch und lasse in kaltem Wasser stehen.

Fettsäuren von der Zusammensetzung $C_nH_{2n-4}O_2$ (Leinölsäuren).

Leinölsäure: 1) Ihr Bleisalz ist ätherlöslich.

2) Salpetrige Säure giebt kein krystallinisches Produkt.

3) Die Säure verharzt in Berührung mit der Luft schneller als Ölsäure.

4) Durch Erhitzen (von Leinöl) mit Braunstein oder Bleisuperoxyd auf 200° erhält man Firnis.

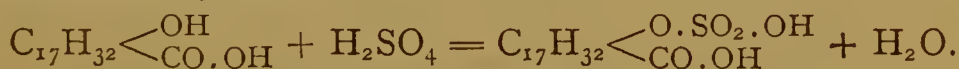
Fettsäuren von der Zusammensetzung $C_nH_{2n-2}O_3$ (Oxyölsäuren).

Ricinusölsäure ($C_{18}H_{34}O_3$): 1) Ihr Bleisalz ist ätherlöslich.

2) Salpetrige Säure lagert die Säure in Ricinelaïdinsäure um.

3) Brom (1 Mol.) wird unter Bildung von Ricinolsäuredibromid addiert.

4) Konz. Schwefelsäure führt die Säure (oder Ricinusöl) in die Ricinolschwefelsäure (Türkischrotöl), eine Ätherschwefelsäure, über:



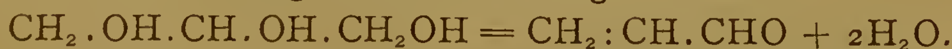
$$C_{17}H_{32}<^{OH}_{CO.OH} + H_2SO_4 = C_{17}H_{32}<^{O.SO_2.OH}_{CO.OH} + H_2O.$$

Die Ricinolschwefelsäure ist mit Wasser mischbar; ihre wässerige Lösung schäumt wie Seifenlösung, hierbei scheidet sich freie oder unveränderte Ricinusölsäure ab.

***Alkohole** der Fettreihe.*

Glycerin $CH_2.OH.CH.OH.CH_2.OH$. Sp. 290°.

1) Beim Erhitzen von Glycerin (oder Glyceriden; Estern) mit dem doppelten Gewicht an saurem schwefelsauren Alkali tritt der unangenehme Acroleïngeruch auf:



$$CH_2.OH.CH.OH.CH_2OH = CH_2:CH.CHO + 2H_2O.$$

2) Konz. Schwefelsäure bewirkt keine Färbung. (Unterschied von den Zuckerarten.)

3) Erhitzt man gleiche Teile von Glycerin, Phenol und Schwefelsäure auf 120° und löst alsdann die Mischung in

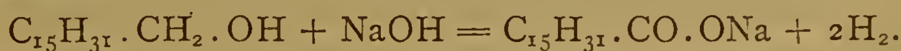
verdünntem Ammoniak, so erhält man eine prachtvolle carmoisinrote Färbung.

4) Zur Prüfung von Fetten und Ölen auf freies Glycerin schüttelt man diese mit Wasser aus; bei Seifenlösungen fällt man die Fettsäuren durch Ansäuern aus, filtriert und untersucht die wässerige Lösung.

Cetyl-, Ceryl-, Myricylalkohol. $C_{16}H_{33}.OH$; $C_{27}H_{55}.OH$; $C_{30}H_{61}.OH$.

1) Diese Alkohole sind unlöslich in Wasser (Unterschied von Glycerin).

2) Beim Erhitzen mit Natronkalk entwickeln sie Wasserstoff und gehen in die entsprechenden Fettsäuren über, welche aus der klaren Seifenlösung durch Säuren abgeschieden werden:



$$C_{15}H_{31}.CH_2.OH + NaOH = C_{15}H_{31}.CO.ONa + 2H_2.$$

Cetylalkohol — Palmitinsaures Natron

Alkohole *der aromatischen Reihe.*

Cholesterin. $C_{26}H_{44}O$.

Die Probe wird in 2 ccm Chloroform gelöst; bei Zusatz von 20 Tropfen Essigsäureanhydrid und 1 Tropfen Schwefelsäure tritt zuerst Rot-, dann intensive Blaufärbung auf. (Liebermann's Reaktion.)

Phytosterin. $C_{26}H_{44}O$.

Verhält sich wie Cholesterin. Zur Unterscheidung der beiden Körper dienen

1) die Krystallformen: Cholesterin bildet dünne rhombische Tafeln.

Phytosterin: breite Nadeln, zu Büscheln vereint.

2) die Schmelzpunkte: Cholesterin 146—147°.
Phytosterin 132°.

Ester *der Fettsäuren.*

Glyceride: Palmitin, Stearin, Oleïn.

$C_3H_5(O.CO.C_{15}H_{31})_3$ etc.

Die Ester geben dieselben Reaktionen wie ihre Einzelbestandteile.

Wachsarten: Sie geben beim Erhitzen mit saurem schwefelsauren Alkali keinen Acroleïngeruch.

Untersuchung von Rohmaterialien und Erzeugnissen der Fettindustrie.

Stearinkerzen: *Rohmaterial* (*Talg*).

Prüfung auf:

Wasser: Man prüfe 5 gr der Probe durch Erwärmen auf 130°.

Nichtfette: 10—20 gr der Probe werden mit Petroleumäther oder Äther ausgezogen. Der ungelöste Rückstand besteht aus Hautfragmenten, Leimsubstanz, phosphorsaurem Kalk oder Harz.

den *Erstarrungspunkt* der *Fettsäuren* (Talgtiter):

120 gr Talg werden mit 45 ccm 48%iger Kalilauge innig gemischt und dann bis zur vollständigen Verseifung (eine Probe sei in 50%igem Alkohol klar löslich) auf 100° erhitzt. Die Seife wird mit 165 ccm Schwefelsäure (sp. G. 1,14) versetzt und gekocht. Nach dem Erkalten hebt man den abgeschiedenen Kuchen von Fettsäuren ab und wäscht diesen durch Auskochen mit Wasser. Die Fettsäuren werden dann 2 Stunden lang bei 100° getrocknet.

Der Erstarrungspunkt wird in einem Reagensglas von $3^1/_2$ cm Weite und 15 cm Höhe, welches bis $1^1/_2$ cm unter dem Rande mit den flüssigen Fettsäuren gefüllt ist, bestimmt. Man rührt mit einem in $^1/_5$ Grade geteilten Thermometer um, bis die erst klare Masse eben undurchsichtig wird; dann beobachtet man das Ansteigen des Thermometers bis zum höchsten Punkte, welcher als Erstarrungspunkt (Minimum 44°) bezeichnet wird. Um Wärmeverluste zu vermeiden, umwickelt man das Reagensrohr mit Watte oder umgiebt es mit einem Luftmantel (weiteres Reagensrohr). Das Thermometer, welches in einem das Probierrohr (nicht vollständig) abschliessenden Kork steckt, trage zur Verkürzung des Quecksilberfadens eine Erweiterung

für den Intervall von 2—28 Grad. Die Temperaturerhöhung rührt von der freiwerdenden Schmelzwärme her.

Erzeugnis: Stearinkerzen werden geprüft auf einen Gehalt an

Neutralfett: Beim Eintragen einer heissen alkoholischen Lösung (15 ccm) von 2 gr Fettsäuren in 15 ccm Ammoniak verursacht Neutralfett eine Trübung.

unverseifbarer Substanz (Paraffin). 50 gr der Probe werden mit 40 gr Alkohol und 40 gr Natron am Rückflusskühler erwärmt und hierauf mit 150 ccm Wasser 3/4 Stunden gekocht. Beim Erkalten scheidet sich die unverseifbare Substanz als Öl oder fester Kuchen ab.

Prüfung des *Erstarrungspunktes* wie früher angegeben.

Ölsäure: Prüfung auf:

feste Fettsäuren, Neutralfett (0—17%) und unverseifbaren Anteil (1—10%) nach den früheren Angaben.

Glycerin: Prüfung auf

freie Fettsäuren, Ölsäure: Beim Verdünnen mit Wasser werden sie abgeschieden; Ölsäure wird beim Einleiten von salpetriger Säure als flockiger gelber Niederschlag gefällt.

Zucker: 5 Tropfen der Probe werden in 100 Tropfen Wasser eingetragen, ein Tropfen Salpetersäure nebst etwas molybdänsaurem Ammon zugesetzt und die Lösung zum Kochen erhitzt, wobei eine intensive Blaufärbung auftritt.

Aldehyd: mit fuchsinschwefliger Säure.

Arsenige Säure: Silberprobe: 1 ccm Glycerin und 1 ccm Ammoniak werden auf ca. 50° erhitzt und dann mit 3 Tropfen Silbernitratlösung versetzt. Innerhalb 5 Minuten darf weder eine Färbung noch eine braunschwarze Ausscheidung erfolgen.

Blei- oder *Kalk*gehalt: wie üblich.

Seife: Prüfung auf:

Neutralfett: durch Ausziehen der Probe mit Petroleumäther.

freie Fettsäuren, freies Alkali: mit Phenolphtaleïnlösung unter Zutröpfeln verdünnter Alkali- oder Säurelösung.

in Alkohol unlösliche Bestandteile: (Alkalicarbonat, -silikat, -borat; Kochsalz, Glaubersalz; Dextrin.) Die getrocknete Probe wird mit der 8—10fachen Menge absol. Alkohols auf dem Wasserbade mässig erwärmt, dann der ungelöst gebliebene Anteil abfiltriert und in üblicher Weise untersucht. Dextrin wird wie die übrigen Bestandteile von kaltem Wasser aufgenommen und durch seine Fällbarkeit mit Alkohol nachgewiesen.

Glycerin: Die von den Fettsäuren befreite Lösung (von 1—10 gr Seife) wird auf Glycerin geprüft.

Harz: Natronseifen werden in 80%igem Alkohol gelöst, neutralisiert und mit alkoholischer Chlorcalciumlösung gefällt. Der Niederschlag besteht vorwiegend aus palmitin- und stearinsaurem Calcium, während Ölsäure und Harzsäure im Filtrat enthalten sind und hieraus durch Silbernitratzusatz und darauf folgendes Verdünnen als Silbersalze gefällt werden. Die Silbersalze trennt man durch Behandeln mit Äther, wobei nur das Salz der Harzsäure in Lösung geht.

Ätherische Öle: Die Lösung wird angesäuert und das ätherische Öl mit Wasserdampf destilliert.

6. Produkte der Teerdestillation.

Der Steinkohlenteer wird durch fraktionierte Destillation in seine Bestandteile zerlegt. Die einzelnen Fraktionen haben folgende Zusammensetzung:

%		Siedetemp. d. Fraktion.	Chem. Zusammensetzung.
6	Ammoniakwasser		Ammoniak, Cyanverbindungen.
3	Vorlauf	bis 105°	Benzol und Homologe, Methane, Olefine, Anilin, Nitrile, Thiophen.

3	Leichtöl	bis 210°	Toluol, Xylol, Phenol, Naphtalin.
5	Carbolöl	230—250°	Phenol, Naphtalin.
16	Kreosotöl (Schweröl)	250—280°	Phenol, Kreosot, Naphtalin, Anthracen.
10	Anthracenöl	über 280°	Anthracen.
57	Pech.		

Die einzelnen Anteile werden durch weitere Destillationen und chemische Behandlung (mit Natronlauge und Schwefelsäure) gereinigt. Es werden alsdann nachstehende Produkte in den Handel gebracht.

Benzol. C_6H_6. Sp. 80°.

Zu seinem Nachweis wird es in Nitrobenzol und Anilin übergeführt und hierauf mit Chlorkalklösung geprüft. (Siehe Anilin.)

30, 50, 90%iges *Benzol.* Von je 100 ccm Handelsprodukt sollen bei der Destillation bis 100° je 30, 50 oder 90 ccm übergegangen sein. (Ein etwaiger Gehalt an Schwefelkohlenstoff ist vorher durch Schütteln mit alkoholischer Kalilauge zu entfernen.)

Prüfung auf:

Petroleumkohlenwasserstoffe (neutrale Öle): 100 ccm Benzol werden in ein Gemisch von 150 gr Salpetersäure (1,4 sp. G.) und 200 gr konz. Schwefelsäure eingetragen. Die Temperatur darf hierbei 30° nicht übersteigen; späterhin erwärmt man noch gelinde am Rückflusskühler während 1—2 Stunden. Das Gemisch wird hierauf in Eiswasser gegossen, das Öl abgetrennt und letzteres zur weiteren Reinigung mit Natronlauge geschüttelt, mit Chlorcalcium getrocknet und dann destilliert. Der bis 150° übergehende Anteil wird nochmals mit dem Nitriergemisch behandelt; bleibt bei der Aufarbeitung noch eine bis 150° siedende Fraktion übrig, so wird diese als nicht nitrierbarer Kohlenwasserstoff bezeichnet.

Olefine: Die Probe wird mit konz. Schwefelsäure

geschüttelt; reines Benzol bräunt sich nicht; es nimmt auch beim Schütteln mit Bromwasser kein Halogen auf.

Thiophen: Beim Schütteln mit konz. Schwefelsäure und etwas Isatin entsteht eine dunkelblaue Färbung. ($E = {}^1/_{2000}$ mg.)

Schwefelkohlenstoff: Durch Schütteln mit alkoholischem Ammoniak wird Rhodanammonium gebildet, welches durch Eisenchlorid nachzuweisen ist.



$$CS_2 + 2NH_3 = CN.SNH_4 + H_2S.$$

Toluol. $C_6H_5.CH_3$. Sp. 111°.

Ein charakteristisches Derivat ist das o. p. Dinitrotoluol (1 : 2 : 4; CH_3; NO_2:NO_2). Fp. 70,5°.

Prüfung des Handelsproduktes:

Konz. Schwefelsäure verursache keine Färbung.

Konz. Salpetersäure (10 ccm) darf bei längerem Stehen mit Toluol (90 ccm) rot gefärbt werden, aber nicht grünlichschwarz und dick werden (Kohlenwasserstoffe). E = 0,5°/₀.

Bei der Probedestillation müssen bis 120° mindestens 90°/₀ der Probe übergegangen sein. — Reines Toluol siede bei 110°—113°.

Xylol. $C_6H_4{<}^{CH_3}_{CH_3}$.

Das Handelsprodukt soll konz. Schwefelsäure nicht färben und zwischen 138—141° sieden.

Phenol. $C_6H_5.OH$. Fp. 43°. Sp. 183°.

1) Bromwasser erzeugt einen gelblich-weissen Niederschlag von Tribromphenolbrom ($C_6H_2.Br_3.OBr$). E = 1 : 44 000. Schüttelt man letzteren mit etwas Natriumamalgam und Wasser und säuert hierauf die Flüssigkeit an, so scheidet sich wieder Phenol in Tröpfchen ab.

2) Millon's Reagens (salpetrigsäurehaltiges Mercuronitrat) giebt mit Phenollösung eine rote Färbung. E = 1 : 200 000. Man erhitze die Lösung mit einigen Tropfen des Reagens zum Kochen und füge Salpetersäure hinzu, bis eine etwaige Fällung gelöst ist.

Rohe Carbolsäure (90°/₀ig).

Man schüttle kräftig 9 Vol. Natronlauge von 1,08 sp. G. mit 1 Vol. der Probe und lasse dann absitzen. Der ungelöste, flüssige Anteil betrage nicht mehr als 10 Volumprozente.

Die rohe Säure sei in 30 T. Wasser löslich.

Naphtalin. $C_{10}H_8$. Fp. 79°. Sp. 217—218°.

Prüfung der Handelsware auf:

Verunreinigungen: Konz. Schwefelsäure darf die Probe nicht schwarz färben.

Phenol: 1—2 gr der Probe werden mit 30 ccm Natronlauge gekocht. Nach dem Erkalten filtriert man vom erstarrten Naphtalin ab und fügt zum Filtrat Bromwasser und Salzsäure, welche weisses Tribromphenol fällen würden.

Chinolin: Man behandelt Naphtalin mit konz. Schwefelsäure, bis eine Probe wasserlöslich ist, giesst alsdann in Eiswasser, macht alkalisch und destilliert die Chinolinbasen mit Wasserdampf ab.

Kreosotöl.

Der Gehalt an Teersäuren (Phenolen) wird bestimmt; siehe: Rohe Carbolsäure.

Anthracen. $C_6H_4<{CH \atop | \atop CH}>C_6H_4$. Fp. 213°. Sp. 351°.

Anthracen wird erkannt 1) durch seinen hohen Schmelzpunkt, 2) durch seine Überführung in Anthrachinon oder Alizarin. Die Oxydation zu Anthrachinon wird in folgender Weise ausgeführt: Man löse 1 gr der Probe in 45 ccm Eisessig und trage in die kochende Lösung nach und nach 15 gr Chromsäure, gelöst in 20 ccm Essigsäure (von 50°/₀), ein. Die Mischung lässt man 2 Stunden am Rückflusskühler kochen und filtriert nach dem Erkalten das abgeschiedene Anthrachinon ab.

— Anthrachinon giebt beim Erwärmen mit verdünnter Natronlauge und Zinkstaub eine rote Lösung von Oxanthranol, $C_6H_4<{CH.OH \atop CO}>C_6H_4$, aus welcher auf Zusatz von Salzsäure bei Luftzutritt wieder das Anthrachinon regeneriert wird.

Prüfung des Handelsproduktes auf:

Paraffin: Die Probe wird in der 10fachen Menge konz. Schwefelsäure durch Erhitzen gelöst und alsdann in Eiswasser gegossen, wobei sich das Paraffin abscheidet und obenauf schwimmt.

Pech. Zu seiner Untersuchung wird der Erweichungs- oder Schmelzpunkt festgestellt; dies ist die Temperatur, bei welcher belastete Scheiben in der erweichten resp. geschmolzenen Masse untersinken.

Weiches Pech	erweicht	bei	40°	u. schmilzt	bei		60°.
Mittelhartes	„	„	„ 60°	„	„	„	100°.
Hartes	„	„	„ 100°	„	„	„	150—200°.

7. Zwischenprodukte für die Anilinfarbenfabrikation.

1. Zwischenprodukte der Benzolreihe.

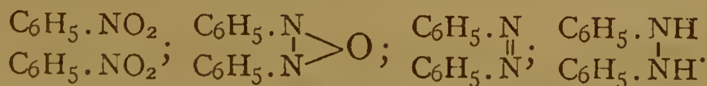
Nitrobenzol. $C_6H_5.NO_2$. Sp. 205°.

1) Beim Schütteln mit Zinn und verd. Salzsäure wird es zu Anilin reduziert, welch' letzteres nach dem Abscheiden durch Alkali und Abdestillieren mittels der Chlorkalkreaktion nachgewiesen wird.



$$C_6H_5.NO_2 + 3H_2 = C_6H_5.NH_2 + 2H_2O.$$

2) Wird die alkoholische Lösung des Nitrokörpers mit etwas Kalilauge und Zinkstaub erwärmt, so bildet sich bei dieser alkalischen Reduktion: Azoxy-, Azo- oder Hydrazobenzol, je nachdem die Reaktion mehr oder weniger weit fortgeschritten ist:



$$\begin{matrix} C_6H_5.NO_2 \\ C_6H_5.NO_2 \end{matrix};\quad \begin{matrix} C_6H_5.N \\ C_6H_5.N \end{matrix}\!\!>\!O;\quad \begin{matrix} C_6H_5.N \\ \| \\ C_6H_5.N \end{matrix};\quad \begin{matrix} C_6H_5.NH \\ | \\ C_6H_5.NH \end{matrix}.$$

Zur Aufarbeitung der Mischung filtriere man, säure das Filtrat an und füge etwas Natriumnitrit hinzu. Die sich entwickelnde salpetrige Säure oxydiert das Hydrazobenzol zu Azobenzol, welches aus seiner Lösung durch Wasser abgeschieden oder aus der wässerigen Lösung aus-

geäthert werden kann. Das Azobenzol bildet orangegelbe Blättchen vom Schmelzpunkt 68°.

Handelsprodukt:

Nitrobenzol für Blau siede von 205—210°.

Nitrobenzol für Rot siede zwischen 210—220°.

Nitrotoluol. $C_6H_4<^{CH_3}_{NO_2}$.

Das technische Produkt, ein Gemisch von o- und p-Nitrotoluol, siede zwischen 220—240°.

Anilin. $C_6H_5.NH_2$. Sp. 184°.

1) Wasser kann bis zu 3% Anilin lösen.

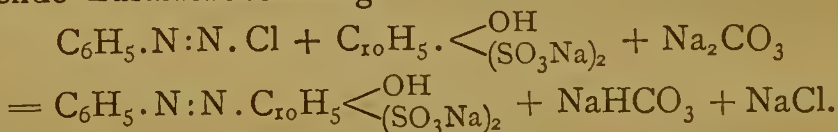
2) Eine Lösung von freiem Anilin wird durch Chlorkalklösung intensiv violett gefärbt. E = 1 : 250 000.

3) Anilinsalzlösungen werden durch Eintröpfeln von Kaliumnitritlösung (bis zur bleibenden Färbung von Jodkaliumstärkepapier) in der Kälte diazotiert. Teilt man hierauf die Lösung oder den Niederschlag der Diazoverbindung und erwärmt die eine Probe der Lösung, so bildet sich unter lebhafter Stickstoffentwicklung Phenol:



$$C_6H_5.N:N.Cl + H_2O = C_6H_5.OH + HCl + N_2.$$

Der Rest der Lösung wird in eine mit etwas Soda versetzte Lösung von R-salz (2-Naphtol-3.6-disulfosaures Natron) eingetragen. Es scheidet sich ein hellroter Niederschlag (Brillantponceau G. G.) ab. Die Kombination hat folgende Zusammensetzung:



$$C_6H_5.N:N.Cl + C_{10}H_5.<^{OH}_{(SO_3Na)_2} + Na_2CO_3$$
$$= C_6H_5.N:N.C_{10}H_5<^{OH}_{(SO_3Na)_2} + NaHCO_3 + NaCl.$$

Anilinsalz, salzsaures Anilin, $C_6H_5.NH_2.HCl$.

Prüfung auf:

Chlorammonium und *Kochsalz:* Alkohol löst nur das Anilinsalz.

neutrale Reaktion: a) mit Fuchsinpapier; saure Lösungen entfärben Fuchsinpapier.

b) Völlig neutrale Kupfervitriollösung wird durch freies Anilin grünlichbraun gefärbt; Anilinsalze bewirken

keine Veränderung. Kupfervitriol kann daher als Indikator bei Neutralisationen von Anilin dienen.

Toluidin. $C_6H_4<^{CH_3}_{NH_2}$. o.: Sp. 197°; m.: Sp. 197°; p.: Fp. 45°, Sp. 198°.

1) Chlorkalklösung färbt Toluidinlösung gelbbraun. (Unterschied von Anilin.)

Nachweis von Anilin neben Toluidin: Man löse die Probe in Äther, füge ein gleiches Volumen Wasser hinzu und versetze tropfenweise mit Chlorkalklösung. Beim Umschütteln des Gemisches wird der Äther gebräunt und die wässerige Schicht zeigt die vorher verdeckte violette, von Anilin herrührende Färbung.

2) Orthotoluidin wird in schwach saurer Lösung durch Zusatz von p. Toluylendiamin und Eisenchlorid smaragdgrün gefärbt. E = 1 : 100 000. (Unterschied von m- und p-Toluidin.)

3) Wird eine ätherische Lösung der Toluidine und Anilin mit ätherischer Oxalsäurelösung versetzt, so wird para-Toluidin als Oxalat (Lösl. der Oxalate von o. und p. Toluidin 1 : 155 : 6660) gefällt.

Anilinöl. (Siehe: Quantitative Bestimmungen.)

Prüfung auf:

Nitroverbindungen und *Kohlenwasserstoffe:* 10 ccm Öl werden mit 50 ccm Wasser und 40 ccm Salzsäure geschüttelt, wobei nur die Amidoverbindungen in Lösung gehen.

Nitranilin. $C_6H_4<^{NO_2}_{NH_2}$. m.: Fp. 114°; p.: Fp. 147°.

Nachweis der Nitro- und Amidogruppe, wie früher angegeben.

Ein Gemisch der technisch wichtigen Nitraniline kann durch Destillation mit Wasserdämpfen getrennt werden. Die Paraverbindung ist nicht flüchtig.

Das Handelsprodukt wird auf seinen Reingehalt durch Titration mit Natriumnitrit geprüft.

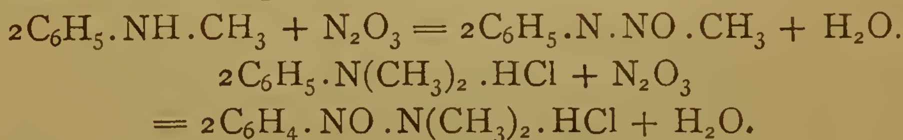
Nachweis von m. Nitranilin in p. Nitranilin: 0,25 gr

p. Nitranilin werden in einem Erlenmeyerkolben (mit Bunsenventil) mit Zinkstaub und Salzsäure reduziert. Ist die Lösung farblos geworden, so filtriert man und verdünnt auf 250 ccm. Fügt man nun zu 10 ccm dieser Lösung 40 ccm Wasser und giebt 1—2 Tropfen einer verdünnten Natriumnitritlösung hinzu, so färbt sich die Lösung infolge der Bildung von Bismarckbraun. Reines p. Nitranilin bewirkt nur eine schwache Gelbfärbung.

Dimethylanilin. $C_6H_5.N(CH_3)_2$. Sp. 192°.

Prüfung auf:

Monomethylanilin: 30 gr Öl werden mit 80 ccm Salzsäure in einem ½ l Eiswasser gelöst und alsdann 18 gr Natriumnitrit (in Lösung) eingetragen. Die resultierende Lösung wird mit Äther ausgezogen, welcher nur das Nitrosamin aufnimmt, das beim Abdestillieren des Äthers als aromatisches, hellgelbes Öl zurückbleibt.



$$2C_6H_5.NH.CH_3 + N_2O_3 = 2C_6H_5.N.NO.CH_3 + H_2O.$$

$$2C_6H_5.N(CH_3)_2.HCl + N_2O_3$$
$$= 2C_6H_4.NO.N(CH_3)_2.HCl + H_2O.$$

Salpetrige Säure verwandelt Dimethylanilin in p. Nitrosodimethylanilin. (Siehe Alkylimidogruppe.)

Anilin: Ein Teil der Nitroso-Lösung wird in eine Auflösung von R-salz und Soda eingetragen. War Diazoanilin zugegen, so scheidet sich ein hellroter Niederschlag ab.

Phenylendiamin. $C_6H_4 < {NH_2 \atop NH_2}$. m.: Fp. 63°; p.: Fp. 147°.

m-Phenylendiamin. (Wenig löslich in Wasser.)

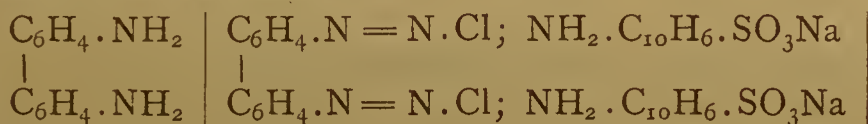
Eine verdünnte neutrale Lösung seines Salzes scheidet auf Zusatz von Natriumnitrit einen braunen Niederschlag von Phenylenbraun, m-Ph'endiamin-azo-m-Ph'endiamin-azo-m-Ph'endiamin, ab.

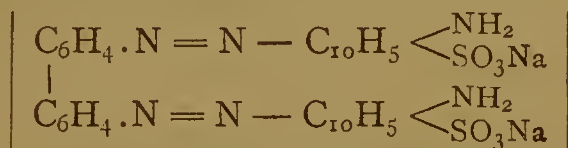
Setzt man hingegen zu einer sauren Lösung eines Ph'endiaminsalzes äusserst geringe Mengen von salpetriger Säure, so erfolgt Gelbfärbung. E = 0,1 mgr im Liter.

p. Phenylendiamin lässt sich durch seine Umwandlung in Methylenblau erkennen.

Benzidin. p-p-$NH_2 . C_6H_4 . C_6H_4 . NH_2$. Fp. 122°.

1) Eine salzsaure Lösung von Benzidin wird unter Eiskühlung mit Natriumnitritlösung versetzt, bis Jodkaliumstärkepapier durch einen Tropfen der Lösung 5 Minuten lang blau gefärbt bleibt. Hierauf trägt man die Diazolösung in eine Lösung von Naphtionat und Natriumacetat ein, rührt kräftig durch und filtriert nach einigen Stunden. Der Niederschlag wird dann mit der nötigen Menge Soda in Lösung gebracht und hierauf der Farbstoff Congorot durch Zusatz von Kochsalz ausgefällt. Der Farbstoff werde in Gegenwart von Seife und Kochsalz auf geseifter Baumwolle ausgefärbt (siehe später) und erweise sich somit als substantiver Farbstoff.





Benzidin< Naphtionsäure / Naphtionsäure

2) Aus wässerig-alkoholischen Lösungen der Base oder ihrer Salze wird durch

a) Schwefelsäure unlösliches, weisses Benzidinsulfat,

b) Kaliumbichromat ein starker, tiefblauer Niederschlag gefällt.

Prüfung auf:

Löslichkeit in Salzsäure.

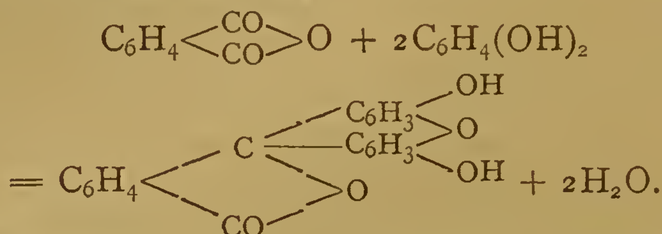
Aschengehalt. (Zinkgehalt.)

Tolidin. $\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_3}{NH_2}\!>C_6H_3 - C_6H_3\!<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_3}{NH_2}$. Fp. 129°.

Die Paarung des Tolidins mit Naphtionsäure ergiebt den Farbstoff Benzopurpurin 4 B. Der Farbstoff ist blauer in der Nuance als Congorot und weniger säureempfindlich als dieser.

Resorcin. $C_6H_4(OH)_2$. Fp. 110°.

1) Ein Gemisch von Resorcin mit Phtalsäureanhydrid einige Minuten auf ca. 200° erhitzt, giebt eine Schmelze von Fluoresceïn, welche sich in verdünnter Alkalilauge mit gelbgrüner Fluorescenz löst:



2) Eisenchlorid färbt Resorcinlösung dunkelviolett.

Bleiacetat erzeugt in seiner Lösung keinen Niederschlag. (Unterschied von Brenzcatechin.)

Oxydationsmittel ($MnO_2 + H_2SO_4$) erzeugen keinen Chinongeruch. (Unterschied von Hydrochinon.)

Prüfung auf:

Beimengungen: durch Lösen der Probe.

Phenol: durch den Geruch beim Kochen der Lösung.

Anorganische Beimengungen: durch Veraschen.

Phtalsäureanhydrid. $C_6H_4{<}^{CO}_{CO}{>}O$. Fp. 128°.

Die Verbindung wird charakterisiert durch ihre Neigung, in langen Nadeln zu sublimieren, und durch die Fluoresceïnschmelze.

Sulfanilsäure. $C_6H_4.NH_2.SO_3H$ (1 : 4).

1) Löslichkeit der freien Säure 1 : 112 T. bei 15°.

2) Löst man wenig Sulfanilsäure und Naphtylaminsulfat in 50 ccm Wasser und setzt einen Tropfen Natriumnitritlösung hinzu, so färbt sich die Lösung zuerst kirschrot, dann gelbrot und scheidet einen braunroten Niederschlag ab.

Prüfung auf:

Beimengungen: durch Lösen in Alkali und Beobachtung der Farbe der Lösung.

Anilin: durch Abdestillieren der alkalischen Lösung mit Wasserdampf.

Nitrophenole. $C_6H_4.NO_2.OH$. o.:Fp. 44°; p.:Fp. 114°.

Natronlauge scheidet beide Phenole ab, da ihre Natriumsalze im überschüssigen Alkali unlöslich sind.

Die Phenole werden durch Destillation mit Wasserdampf getrennt. Die Paraverbindung ist nicht flüchtig.

Das Natriumsalz des o-Nitrophenols ist scharlachrot, dasjenige der Paraverbindung gelb gefärbt.

Benzylchlorid. $C_6H_5.CH_2Cl$. Sp. 176°.

Prüfung auf:

Siedeverhalten: 96% des Produktes sollen zwischen 174—179° ohne Entwicklung von Salzsäuredämpfen überdestillieren.

Benzotrichlorid: Durch Schmelzen mit Dimethylanilin und Zinkchlorid und darauffolgendes Kochen der Schmelze mit Wasser wird Malachitgrün erhalten.

Chlor im Benzolkern: Die Verbindung wird 5 Minuten lang mit gesättigter, alkoholischer Silberlösung gekocht. Hierbei wird alles Chlor in der Seitenkette entfernt; alsdann prüft man nach der üblichen qualitativen Elementaranalyse.

2. *Zwischenprodukte der Naphtalinreihe.*

α-Naphtylamin. $C_{10}H_7.NH_2$. Fp. 50°. (Flache Nadeln von unangenehmem Geruch.)

1) Eisenchlorid fällt aus der salzsauren Lösung einen violetten Niederschlag.

2) Salpetrige Säure-haltiger Alkohol färbt eine alkoholische Aminlösung gelb; ein weiterer Zusatz von Salzsäure färbt rot oder violett. (Unterschied von β-Naphtylamin.)

Prüfung auf:

Naphtalin, Teer: durch Lösen einer Probe in warmer, verdünnter Salzsäure.

β-Naphtylamin. Fp. 112°. (Glänzende, geruchlose Blättchen.)

1) Das Amin ist mit Wasserdämpfen ziemlich flüchtig.

2) Eisenchlorid und Oxydationsmittel bewirken keine charakteristische Reaktion.

3) Salpetrige Säure erzeugt in den Salzlösungen einen ziegelroten Niederschlag von β-Amidoazonaphtalin; in sehr sauren Lösungen bildet sich nur farbloses Diazonaphtalin. (α-Naphtylaminsalze geben einen braunroten Niederschlag.)

Prüfung auf:

Naphtol, Dinaphtylamin: durch Lösen in Salzsäure.

Naphtionsäure. $C_{10}H_6.NH_2.SO_3H$ (1 : 4).

1) Löslichkeit der Säure 1:4500; die Lösungen der Säure und die verdünnten Lösungen der Salze fluorescieren blau.

2) Die Diazoverbindung (Diazonaphtionsäure) ist unlöslich in Wasser. Man stellt diese dar durch allmähliches Eintragen einer Lösung von Natriumnaphtionat und Natriumnitrit in kalt gehaltene, verdünnte Salzsäure.

3) 4%iges Natriumamalgam entfernt die Sulfogruppe (allgemein bei α-Sulfosubstituenten), so dass man α-Naphtylamin erhält. Die Naphtionatlösung sei hierbei 2—4%ig.

Prüfung auf:

1.5-*Naphtylaminsulfosäure:* Natrium- und Calciumnaphtionat sind in heissem absoluten Alkohol unlöslich; die Salze der 1.5-Säure sind hingegen in Alkohol leicht löslich.

α-*Naphtylamin:* durch Geruch und Trübung der alkalischen Lösung.

2.6-Naphtylaminsulfosäure (Brönner'sche Säure).

1) Die wässerige Lösung zeigt blaue Fluorescenz.

2) Natriumamalgam bewirkt keine Änderung.

3) Die Diazoverbindung ist ein gelbes Pulver.

2-Naphtylamin-6.8.disulfosäure; Amido-G-Säure.

1) Die Säure ist in Wasser leicht löslich. (Unterschied von den Monosulfosäuren.)

2) Die Säure giebt mit Diazoverbindungen keine Farbstoffe.

α-Naphtol. $C_{10}H_7.OH$. Fp. 94°.

1) Eine Lösung von 1 gr Kaliumbichromat und 1 gr Salpetersäure in 100 ccm Wasser, in kleiner Menge einer Naphtollösung zugesetzt, erzeugt einen schwarzen Niederschlag.

2) Eisenchlorid erzeugt eine weisse, später violette Trübung und Flocken.

3) Die Kombination mit Diazosulfanilsäure (Naphtollösung wird in diazotierte Sulfanilsäure bei Gegenwart von Soda eingetragen) giebt einen dunkelblutroten Azofarbstoff, welcher in Natronlauge löslich ist und durch Schwefelsäure dunkelbraun wird.

β-Naphtol. Fp. 128°.

1) Diazo-Sulfanilsäure giebt einen rötlich-gelben Farbstoff, welcher in Natronlauge unlöslich ist und durch Schwefelsäure nicht verändert wird.

2) Eisenchlorid erzeugt eine schwachgrüne Färbung; später scheidet sich ein Niederschlag ab.

Prüfung auf:

α-Naphtol: a) Die alkoholische Lösung der Probe wird mit Eisenchlorid versetzt; α-Naphtol färbt violett; seine Anwesenheit ist festzustellen, da z. B. für die Darstellung von Paranitranilinrot bereits ein Gehalt von $^1/_{100}$ % störend ist.

b) 10 ccm kalt gesättigter Naphtollösung werden mit einigen Tropfen Hypobromitlösung (30 ccm 36grädige Natronlauge, 100 ccm Wasser, 5 ccm Brom) versetzt. α-Naphtol giebt einen schmutzig-violetten Niederschlag, β-Naphtol hingegen eine gelbe Färbung.

Dinaphtyloxyd: Durch Lösen der Probe in verdünnter Natronlauge, wobei das Oxyd ungelöst bleibt.

1.4-Naphtolsulfosäure, Nevile'- und Winter'sche Säure. Fp. 101°.

1) Die Säure ist in Wasser leicht löslich.

2) Eisenchlorid erzeugt eine unbeständige, blaue Färbung, welche beim Erwärmen in rot übergeht.

3) Salpetrige Säure giebt o-Nitrosonaphtolsulfosäure, welche sich mit Eisensalzen grün färbt.

2-Naphtol-3.6-disulfosäure, R-Säure. (Rotsäure.)

Das Natriumsalz kann aus seiner Lösung durch Kochsalz abgeschieden werden. (Unterschied von G-säure.)

Prüfung auf:

2-*Naphtol*-6-*sulfosäure:* Die wässerige Lösung wird durch salpetrige Säure und Eisenchlorid grün gefärbt; überschüssiges Nitrit (Nitrit + Säure) erzeugt an der Oberfläche eine eosinrote Färbung.

2-Naphtol-6.8-sulfosäure. G-Säure. (Gelbsäure.)

1) Das Natriumsalz ist in Alkohol löslich; aus seiner wässerigen Lösung lässt es sich nicht aussalzen. (Unterschied von R-Säure.)

2) Die Azokombinationen sind gelber als die analogen der R-Säure.

Prüfung auf:

R-Säure und 2-*Naphtol*-6-*sulfosäure:* Diazonaphtionsäure verbindet sich nur mit den beiden Säuren; G-säure kombiniert (Vereinigung unter Bildung eines Azofarbstoffes) nur äusserst langsam und kann auf diese Weise getrennt werden.

1.8-Dioxynaphtalin-3.6-disulfosäure. (Chromotropsäure.)

1) Eisenchlorid färbt die Lösung der Säure grasgrün.

2) Die Ausfärbungen der Azokombinationen dieser Säure ändern bei nachträglichem Behandeln mit Chrombeize die Farbe infolge Metalllackbildung durch die 1.8-Substituenten. Eine Chromotropmarke werde auf Wolle ausgefärbt und mit Kaliumbichromat nachbehandelt (siehe Farbstoffe).

1.8-Amidonaphtol-3.6-disulfosäure. (H-Säure.)

1) Eisenchlorid färbt braunrot.

2) Die Ausfärbungen ihrer Azofarbstoffe verhalten sich wie diejenigen der Chromotropsäure.

8. Anilinfarben.

Die Zugehörigkeit der zu untersuchenden Farbstoffe zu den allgemeinen Farbstoffklassen lässt sich nachweisen, wie üblich:

1) durch das Verhalten der Farblösungen gegen Tannin-Reaktif.

2) durch das Verhalten der Lösungen gegenüber der tierischen und pflanzlichen Faser.

Es lassen sich hiermit die Farbstoffe in folgende Gruppen einteilen:

1) *Basische Farben.* Die Farbstoffe bilden infolge ihres basischen Charakters Tannate und zwar unlösliche. Sie färben die pflanzliche Faser mit Hilfe von sauren Beizen, die tierische Faser ohne Beize.

2) *Saure Farben.* Farbstoffe saurer Natur, welche die tierische Faser ohne Mitwirkung von Beizen färben.

3) *Direkte Baumwollfarben* (Substantive). Farbstoffe mit sauren Eigenschaften, welche die tierische und pflanzliche Faser ohne Beize färben.

4) *Beizenfarbstoffe*, welche die zwei Faserarten in Verbindung mit Metallbeizen färben.

5) *Entwicklungsfarben* (Pigmentfarben). In Wasser unlösliche Farbstoffe, welche auf der Faser selbst hergestellt werden.

Prüfung der Farbstoffe mit Tannin-Reaktif. (Eine wässerige Lösung von 10% Tannin und 10% Natriumacetat.)

I. Wasserlösliche Farbstoffe.

A) Salzsäure fällt den Farbstoff aus der Lösung unter Entwicklung von Schwefelwasserstoff. Der Niederschlag löst sich wieder in 10%iger Schwefelnatriumlösung: ***Sulfinfarben.***

B) Tanninlösung fällt den Farbstoff: ***Basische Farben.***

In diesem Falle wird die übrige Farblösung mit Zinkstaub und Salzsäure reduziert, d. h. entfärbt. Tropfen der

Lösung werden nun auf Filtrierpapier gebracht, um zu beobachten, ob die ursprüngliche Farbe wiederkehrt oder ob hierzu ein Betupfen mit Chromsäurelösung (1°/₀ig) nötig ist.

Die ursprüngliche Farbe:

- erscheint von allein wieder:
  - gelb, orange: Acridinfarbstoffe.
  - rot: Safraninfarbstoffe.
  - violett, blau: / grün, schwarz: Azin-, Oxazin-, Thiazinfarbstoffe, Induline.
- erscheint nach dem Zusatz von Chromsäure: Triphenylmethanfarbstoffe und Rhodamine.
- erscheint überhaupt nicht wieder: Auramine, basische Azofarbstoffe, Safraninazofarbstoffe.

C) Tanninlösung fällt den Farbstoff nicht: ***Saure Farben.***

Die Farbstofflösung wird mit Zink und Salzsäure oder Zinkstaub und Ammoniak reduziert und wie früher geprüft, wobei man die Probe durch Fächeln über einer Flamme erwärmt und dann Ammoniakdämpfen aussetzt.

Die ursprüngliche Farbe:

- erscheint von allein wieder: Sulfonierte Azine, Oxazine, Thiazine, Induline.
- Chromsäure und NH_3-Dämpfe stellen die frühere Färbung wieder her: Man ziehe die mit Salzsäure angesäuerte Farblösung mit Äther aus:
  - der Äther ist gefärbt: Phtaleïnfarbstoffe.
  - Der Äther bleibt ungefärbt: Sulfonierte Triphenylmethanfarbstoffe.
- erscheint überhaupt nicht wieder: Eine Probe des Farbstoffes, auf dem Platinblech erhitzt, verpufft: Nitrofarbstoffe.

Der Farbstoff verbrennt hierbei langsam: Das Farbmuster wird in diesem Falle auf ungebeizter Baumwolle ausgefärbt und die Färbung mit warmer Seifenlösung geprüft:

Die Färbung bleibt.	Der Farbstoff wird abgezogen:
Benzidinfarbstoffe.	Die übrigen Azofarbstoffe.

wird bei der Reduktion in braunrot verwandelt; Luftzutritt stellt die ursprüngliche Färbung wieder her: lösliche Alizarinfarbstoffe.

II. Wasserunlösliche oder pastenförmige Farbstoffe:

Der Farbstoff wird mit Wasser und einigen Tropfen 5%iger Natronlauge angerührt. Der Farbstoff

löst sich: Alizarinfarben.

löst sich nicht; kann durch 70%igen Alkohol

in Lösung gebracht werden: Induline, Spritblau.

nicht gelöst werden: Sulfinfarben, löslich in Schwefelnatriumlösung.

Farbstoff-Analyse mittels Ausfärbung auf Tier- und Pflanzenfaser.

Das verschiedene Verhalten der Farbstoffe bei dem Ausfärben mit Tier- (Wolle) oder Pflanzenfaser (Baumwolle) ermöglicht eine Einteilung und folglich hiermit eine Bestimmung derselben. Diese Untersuchungen werden in folgender Weise vorgenommen.

Der Farbstoff wird mit wenig kaltem Wasser angerührt und dann mit heissem Wasser auf ein Volumen von 750 ccm gebracht. Die so erhaltene Farblösung sei klar und enthalte für die Ausfärbungen in hellen Tönen 0,5—2,5%, für dunkle Farben 2—4% Farbstoff, berechnet auf das Gewicht der Wolle oder Baumwolle.

Der Wolle- (5 gr) oder der geseifte Baumwollenstrang (10 gr), welcher für die Ausfärbung dient, wird zuerst völlig benetzt; dann geht man in mässiger Wärme in das Farbbad ein, zieht die Flotte (Strang) schön gleichmässig durch und erwärmt noch 10—30 Minuten im kochenden Wasserbad, bis der Farbstoff gut ausgezogen ist. Hierauf spült man den Strang gut aus, ringt ihn aus und trocknet ihn.

Die Ausfärbungen werden nacheinander vorgenommen und nur als entscheidend angesehen, wenn kräftige Färbungen der Faser erhalten werden. Die einzelnen Stränge werden durch einen Bindfaden kenntlich gemacht, welcher die gleiche Anzahl von Knoten trägt wie die Nummer des Versuches.

Ausfärben:

1) mit geseifter Baumwolle:

in einer Farblösung, welche Zusätze von Soda und Seife enthält.

Starke Färbungen geben:	Tetrazo-(Benzidin-) farbstoffe Sulfinfarben.	*Substantive Farbstoffe.*

Die Sulfinfarben werden durch Zusatz von Salzsäure zu einer Probe erkannt; es entwickelt sich hierbei Schwefelwasserstoff.

2) mit tannierter Baumwolle.

Stärkere Färbungen geben:

Di- und Triphenylmethanfarbstoffe,

Rhodamine, Azinfarbstoffe, basische Azofarbstoffe,

allgemein: *basische Farbstoffe.*

3) mit benetzter Wolle im *neutralen* Bade:

Starke Färbungen geben: Basische Farbstoffe.

4) mit benetzter Wolle in *saurer* Lösung (oder Bad 3 angesäuert).

Zusätze: verdünnte (10%) Schwefelsäure 2—10%, Glaubersalz 10—15% des Gewichtes der Wolle.

Starke Ausfärbungen geben: Nitrofarbstoffe, sulfonierte Triphenylmethanfarbstoffe, die meisten Azofarbstoffe,

allgemein: *Saure Farbstoffe.*

5) mit chromgebeizter Wolle in neutralem Bade:

Starke Ausfärbungen geben: Alizarinfarbstoffe,

allgemein: *Beizenfarbstoffe.*

Indifferent gegen die Faser bleiben unlösliche Azofarbstoffe, Indigo, etc.

Das Vorbereiten der Woll- und Baumwollstränge oder Litzen für das Ausfärben wird in folgender Weise vorgenommen.

Benetzen der Stränge. Diese werden in warmes, destilliertes Wasser eingetaucht, bis an ihrer Oberfläche sämtliche weisse Stellen verschwunden sind.

Seifen der Baumwollstränge: Diese werden in heisser Seifenlösung umgezogen (durch Heben und Eintauchen der Flotte) und dann ausgerungen.

Tannieren der *Baumwolle:* Ausgekochte Baumwolle wird in heisser, 5%iger Tanninlösung umgezogen und darin erkalten gelassen. Nach 12stündigem Stehen ringt man sie aus und wäscht sie ein wenig aus.

Chromieren der Wolle: Man geht mit der Wolle in eine 2—4%ige, lauwarme Kaliumbichromatlösung ein, kocht dann 1—1½ Stunden, presst die Stränge hierauf aus und spült sie leicht aus.

Anhang.

Untersuchung der Azofarbstoffe.

Die Untersuchung der Farbstoffe innerhalb einer der früher erwähnten Farbstoffgruppen sei im Prinzip an den Azofarbstoffen gezeigt.

Die Azofarbstoffe lassen sich nach Bülow vorteilhaft einteilen in:

A) *Monoazo*farbstoffe:

1) primäre, welche noch Diazoverbindungen (im Komponenten) aufnehmen können.

2) sekundäre, welche keine Diazoverbindungen mehr aufnehmen können.

B) *Disazo*farbstoffe:

1) primäre, gebildet aus primärem Monoazofarbstoff und Diazoverbindung.

2) sekundäre, gebildet aus diazotiertem Monoazofarbstoff und einem Komponenten.

3) gewöhnliche:

a) einkernig: Derivate des p-Phenylendiamins.

b) mehrkernige: Derivate der Benzidinreihe.

c) Azoverbindungen, welche als Mittelglied einen Amidoazokörper enthalten und mit 2 Molekülen Komponenten gepaart sind.

Ein nach dieser Einteilung zu untersuchender Azofarbstoff wird zuerst geprüft, ob er einheitlich ist oder ob er aus einem Gemische von Farbstoffen besteht. Zu diesem Zwecke bläst man die Probe in eine mit Schwefelsäure gefüllte gläserne Schale (Höhe ca. 10 cm) oder gegen ein mit Wasser angefeuchtetes Filtrierpapier. Die einzelnen Partikel zeigen sich als gleich oder verschieden gefärbte Striche oder Punkte.

Hierauf stellt man den Charakter des Farbstoffes als Pigment-, basischen, sauren oder substantiven Farbstoff durch Ausfärben fest.

1) Braune, gelbbraune basische Farbstoffe: Chrysoidine, Komponent ist ein Metadiamin.

2) Gelbe, rote, orange Säure-Farbstoffe: gewöhnliche Monoazofarbstoffe. Komponent ist sulfuriertes Phenol oder Amin.

3) Violette, blaue, schwarze Säure-Farbstoffe (nicht substantive):

a) gewöhnliche, sekundäre Disazofarbstoffe der Naphtalinreihe, oder

b) primäre Disazofarbstoffe mit einem Naphtalinderivat in der Mitte. (Unterschied von a: Die verdünnte alkalische Lösung wird durch überschüssige Diazolösung entfärbt.)

4) Substantive Disazofarbstoffe.

Ausfärbung gelb: Tetrazoverbindung mit Salicylsäure oder Phenol.

orangerot: Tetrazoverbindung mit Salicylsäure und Naphtylaminsulfosäure.

rot: Tetrazoverbindung mit zwei Naphtylaminsulfosäuren.

violettblau: Tetrazoverbindung mit Naphtol-, Dioxynaphtalin- und Amidonaphtolsulfosäuren.

Nach dieser allgemeinen Orientierung schreitet man zur Reduktion des Azofarbstoffes, d. h. zur Spaltung in seine Bestandteile, nämlich in die ursprünglich diazotierte Amidoverbindung und in den Komponenten (Amin, Phenol, Amidophenol und deren Sulfosäuren), welcher jedoch nach der Reduktion eine neueingetretene Amidogruppe an der Stelle, wo die Azogruppe eingegriffen hatte, enthält. Es giebt z. B. Anilin-azo-Anilin, als einfachstes Glied, bei der Reduktion ein Gemisch von Anilin und p-Phenylendiamin.

Reduktion von *Monoazo*körpern:

Der Farbstoff wird in neutraler oder ätzalkalischer Lösung mit überschüssigem Zink entfärbt d. h. reduziert.

Sekundäre *Disazo*körper werden in neutraler Lösung vorsichtig zu dem Zwischenprodukt, der diazotierten Amidoazoverbindung reduziert.

War diese 1) eine Säure, so ist die Lösung

reingelb: bei sekundären Disazofarbstoffen der Benzolreihe.

orange bis orangerot: bei sekundären Disazofarbstoffen der Naphtalinreihe.

2) eine Base, so ändert ein Zusatz von Mineralsäure

die Farbe nach rot: bei Azokörpern der Benzolreihe.

die Farbe nach violett: bei Azokörpern der Naphtalinreihe.

Während der Reduktion beobachtet man von Zeit zu Zeit den Farbenumschlag, welchen ein Tropfen der Lösung auf Filtrierpapier zeigt, um die Spaltung nur bis zur Amidoazoverbindung zu leiten. Ist dies erreicht, so kühle man rasch ab, filtriere und fälle dann den Farbstoff durch Zusatz von Kochsalz und Salzsäure. Der Farbstoff wird für sich getrennt untersucht.

Aufarbeitung der Reduktionslösung von Monoazofarbstoffen, beziehentlich Disazofarbstoffen:

Die Reduktionsflüssigkeit wird ausgeäthert, die hierbei ev. erhaltene Base diazotiert und in sodaalkalischer Lösung mit 2-Naphtol-3. 6-disulfosäure (R-salz) kombiniert.

Das Amin ist:

ein Monamin der Benzol- oder Naphtalinreihe, wenn die rote R-kombination in kaltem Wasser löslich ist.

p-Phenylendiamin, 1.5-oder 1.4-Naphtylendiamin, wenn bei dem Nitritzusatz erst Grünfärbung und dann starkes Schäumen auftritt.

ein Derivat der Benzidinreihe, wenn die R-kombination einen violetten oder blauen Niederschlag (subst. Fbst.) bildet.

Ist das Amin sulfuriert, konnte es also der Reduktionsflüssigkeit mit Äther nicht entzogen werden, so filtriert man letztere vom Zinkoxyd und Zinkstaub ab, säuert schwach an, dampft ein und lässt die meist schwer lösliche Amidosulfosäure auskrystallisieren.

Die vorstehende Untersuchungsmethode lässt sich an einfacheren Kombinationen gut ausführen: als Beispiele können Glieder der Congo-, Ponceau-, Chromotropreihe, etc. dienen.





II. Teil.

Quantitative Analyse.

Gewichtsanalyse.

Anleitung.

I. Quantitative Bestimmungen mittels Fällungsreaktionen.

QUANTITATIVE Bestimmungen bezwecken die auf Grund der qualitativen Analyse gefundenen Bestandteile eines Gemisches oder einheitlichen Körpers, und zwar entweder sämtliche oder nur einzelne ausgewählte, in Prozenten der Gesamtsubstanz festzustellen. Dieses wird mittels *Gewichtsanalyse* dadurch erreicht, dass man die ursprüngliche Substanz und die in fester Form abgeschiedenen Bestandteile wiegt, nachdem durch Auflösen des Körpers die Trennung mit Hilfe von Fällungsreagentien vorgenommen wurde. Hiermit sind die für die Berechnung nötigen Zahlen gegeben; denn der Prozentgehalt an Bestandteil im Niederschlag und in der Substanz lässt sich durch Aufstellung einfacher Proportionen finden.

Bei Ausführung einer Gewichtsanalyse ist als Erstes das Abwiegen der Substanzmengen auszuführen. Von der Substanz werde daher durch geeignetes Auswählen, Zerkleinern und Mischen eine Probe geschaffen, welche den

thatsächlichen Mittelwert des zu untersuchenden Materiales auch in der kleinsten Menge darstellt. Die Art der Probenahme bei technischen Rohmateralien und Erzeugnissen ist im 3. Teile eingehend beschrieben. Das Abwiegen wird je nach der gestellten Aufgabe mit der ursprünglichen Substanz oder der zwischen Filtrierpapier gepressten oder im Exsiccator oder im Luftbad getrockneten Probe vorgenommen. Die für eine Analyse abgewogene Menge Substanz beträgt meist 0,5—1,5 gr; wird für spezielle Zwecke auch eine grössere Probe genommen, so führt man die eigentliche Fällung doch nur in Lösungen von genanntem Substanzgehalt aus. Es ist jedenfalls die Probe dem Gewicht nach derart zu wählen, dass weder das Arbeiten erschwert wird, noch Fehlerquellen einen übermässigen Einfluss ausüben können. Das spätere Berechnen der Resultate wird wesentlich vereinfacht, wenn das Gewicht des Bestandteiles direkt in Prozente der ursprünglichen Substanz übertragbar ist.

Die einzelnen Wägungen werden auf einer Wage, welche noch $^1/_{10}$ Milligramm Belastungsdifferenz durch ihren Ausschlag erkennen lässt, vorgenommen. Bei Prüfung derartiger Analysenwagen ist festzustellen:

1) Ob die Wagebalken gleich lang und die Wageschalen gleich schwer sind. Man vertauscht zu diesem Zwecke die Wageschalen und beobachtet in beiden Fällen die Gleichgewichtslage, welche übereinstimmen soll.

2) Ob die Empfindlichkeit (der Ausschlag bei einer Belastung von 1 mgr) bei Null- und Maximalbelastung dieselbe ist und wie gross dieselbe ist.

Vorhandene Fehler sind durch die am Wagebalken angebrachten Vorrichtungen zu korrigieren.

Bei Benutzung der Wage ist zuerst deren Nullpunkt festzustellen. Man wird in diesem Falle aber nicht warten, bis sich die Zunge der freischwingenden Wage in der Ruhelage auf einen Teilstrich der Skala einstellt, sondern

man liest die beiderseitigen Ausschläge zahlenmässig ab und berechnet den Nullpunkt als Mittelwert aus diesen Angaben. Ist z. B. der Mittelstrich der Skala mit 10 bezeichnet und wären die Ablesungen der Umkehrpunkte:

5,2	17,1	ihre Mittelwerte	5,4
5,4	16,9		17,0
5,6			22,4 : 2 = 11,2

so liegt der Nullpunkt bei 11,2.

Trägt der Mittelstrich die Marke 0, so ergiebt sich analog:

— 4,8	+ 7,1	Mittelwerte	— 4,6	Nullpunkt bei + 1,2.
— 4,6	+ 6,9		+ 7,0	
— 4,4			+ 2,4 : 2.	

Der Nullpunkt ist vor jeder Wägung aufzusuchen, da die Wagen bei der vielseitigen Benutzung im Laboratorium schwer dauernd gleicharmig zu erhalten sind. Die eigentliche Wägung eines Körpers wird nun in der Weise vorgenommen, dass man ihn auf die linke Wagschale setzt und rechts die Gewichte (immer in der Ordnung des Gewichtssatzes fortschreitend) aufsetzt, bis der Unterschied in der Belastung weniger als 1 Centigramm beträgt, worauf man durch Verschieben eines Reitergewichtes auf dem Arme des Wagebalkens vollständiges Gleichgewicht herstellt, d. h. den früher gefundenen Nullpunkt wieder aufsucht. Ist bekannt, wie viel Mehrbelastung einem Ausschlag von einem Skalenteil entspricht, so kann man die letzten Bruchteile von Milligrammen durch Rechnung finden, ohne auf die vollständige Einstellung des Nullpunktes angewiesen zu sein.

Die Ablesung des gefundenen Gewichtes wird zweimal vorgenommen, nämlich durch Addition der auf die Wage aufgesetzten sowie der im Gewichtssatz fehlenden Gewichte.

Die letzten Auswägungen sind im geschlossenen Wagekasten, unabhängig von äusseren Luftströmungen, vorzunehmen. Der abzuwägende Körper muss die Temperatur

des Wagenraumes besitzen; ferner dürfen hygroskopische, flüchtige oder ätzende Substanzen nur in geschlossenen Wägegläschen abgewogen werden.

Das Gewicht der Substanz wird nach Abzug der Tara des verwendeten Gefässes als Differenz zweier Wägungen erhalten. Man wird aber nur bei Substanzen in ihrer ursprünglichen Form durch einmaliges Auswägen ein für die Rechnung brauchbares Resultat erhalten. In allen anderen Fällen ist erst durch wiederholtes Trocknen oder Glühen und Wägen ein gleichbleibender Wert, Gewichtskonstanz, zu erreichen, bevor man die Rechnung ausführen darf.

Die Substanzen werden auf tarierten Uhrgläsern, in Wägegläschen, Tiegeln etc. abgewogen. Häufig gebrauchte Gefässe erhalten eine Aufschrift ihres Gewichtes (Tara). Das Abwiegen bestimmter Substanzmengen fordert meist etwas mehr Zeit als das direkte Auswägen einer gegebenen Menge, aber die vereinfachte Rechnung bietet dann auch einen besseren Überblick über die Analyse. Das Umfüllen gewogener Proben ist vorsichtig auszuführen, um ein Verstäuben zu vermeiden. Die letzten Anteile werden bei unlöslichen Substanzen mit dem Pinsel oder der Federfahne, bei löslichen hingegen mit der Spritzflasche entfernt.

Die Wage ist wohl verschlossen in ihrem Kasten gegen Staub und Feuchtigkeit zu schützen. Ihre wesentlichste Schonung aber wird ermöglicht durch die Arretierungsvorrichtung des Wagebalkens. Man löse letztere nur langsam und erst nach dem jeweiligen Auflegen der Belastung; zugleich lasse man die Wage bloss um einige Skalenteile ausschlagen, wenn ein reichliches Übergewicht zu erwarten ist.

Der Gewichtssatz ist vor der Verwendung auf seine Genauigkeit zu prüfen. Man setzt zu diesem Zwecke auf die genau gleicharmige Wage einerseits ein grösseres Gewicht und bildet andererseits die gleiche Belastung als Summe kleinerer Gewichtsstücke. Etwaige Unterschiede sind alsdann auszuwägen; z. B.:

$$50 = 20 + 10 + 10 + 5 + 2 + 1 + 1 + 1 + x.$$

Auf diese Weise sind sämtliche Gewichte auf relative Übereinstimmung zu untersuchen.

Das *Lösen* der Substanz, deren Menge nach dem Befund der qualitativen Analyse bemessen wird, soll die spätere Trennung der Bestandteile durch Fällungsreaktionen ermöglichen. Wasser- oder säurelösliche Gemische werden mit dem Lösungsmittel angeschlämmt, und falls durch einen weiteren Zusatz desselben keine völlige oder klare Lösung eintritt, von dem geringen Rückstand (Gangart, Verunreinigung) abfiltriert. Letzteren wägt man nach dem Glühen, um seinen Anteil festzustellen; eine chemische Untersuchung desselben wird seltener vorgenommen. Schwer lösliche Substanzen werden in der Wärme gelöst und die Lösung hierauf soweit verdünnt, dass keine Abscheidung in der Kälte erfolgt. Unlösliche Körper sind je nach dem Ergebnis der qualitativen Untersuchung mit Säure oder Alkali aufzuschliessen und in Lösung zu bringen.

Die Wahl der Gefässe, in welchen die Substanz gelöst werden soll, ist so zu treffen, dass die Lösungen später nicht unnötig in andere Gefässe umzufüllen sind. Man benutzt für die Lösung leicht löslicher Substanzen Bechergläser, für schwer lösliche Körper Erlenmeyer-Kolben. (Grossflockige Niederschläge können aus letzteren leicht entfernt werden!) Säureaufschlüsse (ebenso das Lösen von Schmelzen) werden in bedeckten Schalen vorgenommen. Die Art des Aufschliessens bringt es mit sich, dass die Lösungen abzudampfen sind, um z. B. überschüssige Säure abzurauchen, Kieselsäure unlöslich zu machen, etc. In diesem Falle kann über freiem Feuer langsam erhitzt werden, bis Abscheidung fester Partikel eintritt; dann dampft man auf dem Wasserbade oder unter häufigem Umrühren auf dem Sandbade ein. Während des Eindampfens sind die Porzellanschalen durch Papierschirme gegen herabfallende Staubteilchen zu schützen; ein kräftiger Luftzug verhindere

thunlichst die Kondensation der Wasserdämpfe im Abdampfraum. Der Verdampfungsrückstand wird nach dem Befeuchten mit einigen Tropfen Säure durch Wasser in Lösung gebracht. Sollte Ungelöstes hierbei zurückbleiben, so muss filtriert werden. Der Transport der Lösungen von Gefäss zu Gefäss erfolgt mittels Glasstabes, welcher den Flüssigkeitsstrahl von der Ausgussöffnung hinüberleitet. Das Schnäuzchen des Ausgusses ist unten schwach mit Fett eingerieben, um ein seitliches Abfliessen der Flüssigkeit zu vermeiden. Ist alles vorsichtig ausgeleert, das Letzte abgetropft, so spült man die Gefässwände mittels eines feinen Wasserstrahles vollständig ab. Man richtet dies so ein, dass die Waschwässer infolge geneigter Stellung des Gefässes direkt abfliessen.

Als Vorschrift für quantitatives Arbeiten giebt es nur diejenige, sorgsam darauf bedacht zu sein, nichts von der in Angriff genommenen Substanzmenge, in welcher Form es auch sei, zu verlieren. Das Geschick für zweckmässiges Manipulieren muss bereits während der Zeit der qualitativen Übungen herangebildet worden sein. Vorstehende kurze Angaben sollen daher den Praktikanten nur veranlassen, seine Arbeitstechnik im allgemeinen Zusammenhang durchzuprüfen. Es sei hier noch ganz besonders darauf hingewiesen, den Praktikanten in der Mehrzahl der Fälle das Lösen der Substanz selbst zu überlassen. Es lässt sich die Kontrolle hierbei genügend scharf führen, wenn mehrere Serien von Proben der Substanz ausgegeben werden, deren jede eine Reihe von Mustern enthält, die in ihrem Prozentgehalt nur gerade um die zulässige Fehlergrenze verschieden sind.

Das *Fällen* der einzelnen Bestandteile aus der Analysenlösung erfolgt in gleicher Weise wie bei der qualitativen Analyse. Es wird hier nur die Fällung mancher Stoffe zweimal, in gleicher oder verändeter Form vorgenommen, um die Trennung bis auf die letzten Anteile vollständig

durchzuführen. Die Wirksamkeit der doppelten Fällung veranschauliche sich der Praktikant qualitativ an der Trennung eines Gemisches von Eisen und Mangan mittels der Acetatmethode.

Die gefällten Verbindungen sind für quantitative Bestimmungen nur geeignet, wenn sie äusserst schwerlöslich in Wasser sind, frei von Beimengungen, also scharf getrennt sind, sich gut abfiltrieren lassen, und beim Glühen in eine beständige Form übergehen.

Für die Vollständigkeit der Ausfällung kommen folgende Gesichtspunkte in Betracht:

Wird ein Elektrolyt aus seiner Lösung in fester Form abgeschieden, so tritt ein zweifaches Gleichgewicht auf. Das eine Gleichgewicht besteht zwischen dem Niederschlag und dessen in der Flüssigkeit gelösten, undissociierten Anteil und hat für jede Temperatur einen bestimmten Wert, welcher die Konzentration der gesättigten Lösung darstellt. Das andere Gleichgewicht besteht zwischen dem gelösten, undissociierten Stoffe und dessen Ionen (z. B. a und b), dem dissociierten Teil. Für letzteres gilt die Beziehung:

$$a . b = k . c,$$

wobei k die Proportionalitätskonstante, welche von der Natur der Stoffe abhängt, und a, b, c die einzelnen Konzentrationen darstellen. Die Gleichung selbst sagt aus, dass die Konzentration des Reaktionsproduktes proportional ist den Konzentrationen der reagierenden Stoffe. Da nun c für eine bestimmte Temperatur konstant ist, so bleibt auch:

$$k . c = \text{Konst.} = a . b = L.$$

Also auch das Produkt der Konzentrationen der beiden Ionen muss einen bestimmten Wert haben, welcher als Löslichkeitsprodukt (L) bezeichnet wird. Dieser Wert muss erreicht werden, wenn sich ein Niederschlag bilden und damit die Flüssigkeit an diesem Stoff übersättigt sein soll. Es wird hingegen die Flüssigkeit lösend auf den Niederschlag einwirken, wenn in ihr eine Konzentrationsänderung

eintritt. Der auflösende Einfluss wird so lange andauern, bis der Wert des Produktes wieder hergestellt ist.

Es ergiebt sich daraus Folgendes:

Wird der eine Faktor des Produktes vergrössert, so muss, da das Produkt einen konstanten Wert hat, der andere um so kleiner werden, d. h. die Fällung eines Ions ist um so vollständiger, je mehr das die Fällung bewirkende Ion vorwaltet, je grösser dessen Überschuss ist. Ein höherer Wert der Konstanten (ein löslicherer Körper) wird ein gleiches für das Produkt fordern, d. h. der Überschuss muss entsprechend grösser sein, wenn der andere Faktor unverändert bleiben soll.

Dieselben Beziehungen bestehen für das Auswaschen von Niederschlägen. Man wird die Übersättigung aufrecht erhalten, indem man mit Lösungen auswäscht, welche als Elektrolyt ein Ion des Niederschlages enthalten.

Das *Filtrieren* trennt den Niederschlag von der geklärten Lösung; denn nur solche können abfiltriert werden. Man giesst zuerst die klare Flüssigkeit durch das Filter und bringt alsdann den Niederschlag als feine Suspension darauf und lässt nun die letzten Anteile an Lösung aus dem Gefäss und dem Filter abtropfen. Hierauf werden die Gefässwände von dem anhaftenden Niederschlag durch Abspritzen, Abwischen mit einer Federfahne oder einem mit Kautschukhütchen überzogenen Glasstabe entfernt und auf das Filter gebracht. Das Ausspülen und das folgende Auswaschen des Niederschlages auf dem Filter wird immer mit kleinen Portionen Waschflüssigkeit ausgeführt. Man lässt nach jedem Aufgiessen von Flüssigkeit vollständig abtropfen, um die Reste der früheren Lösung vollständig zu verdrängen. Gelöste Stoffe haften aber oft an festen Oberflächen derartig zähe, dass ihre letzten Anteile erst, nachdem der Niederschlag durch Glühen dichter geworden ist, ausgewaschen werden können. Das ist z. B. bei Kieselsäure, Thonerde, Manganhydraten etc. der Fall. Manche amorphe

Niederschläge, deren gallertartige Beschaffenheit das Auswaschen sehr erschwert, zeigen nun die Eigenschaft, beim Verteilen in reinem Wasser colloide oder Pseudolösungen zu bilden. Werden daher solche Substanzen auf dem Filter ausgewaschen, so lösen sie sich teilweise, während gleichzeitig Trübung des Filtrates eintritt. Um dieses „Durchgehen" der Niederschläge zu vermeiden, setzt man den Waschflüssigkeiten direkt Salze (z. B. Ammonacetat etc.), Säuren oder Basen zu. Diese oder das Arbeiten in der Siedehitze bringen die Colloide zur Koagulation und beseitigen somit die Fehlerquelle.

Der Praktikant studiere die Erscheinungen der Adsorption und colloidalen Lösungen an einigen Beispielen. Besonders günstig ist die Form der colloidalen Lösung zu beobachten, wenn eine wässerige Lösung von arseniger Säure mit der nicht hinreichenden Menge Schwefelwasserstoffwasser versetzt wird. Die so erhaltene gelbe Flüssigkeit geht unverändert durch ein Filter, kann aber durch Salzsäurezusatz zum Koagulieren gebracht werden und ist dann gut zu filtrieren. Die Silberhaloidsalze bieten ebenfalls Gelegenheit, die Praxis des Filtrierens zu üben.

An Vorrichtungen für das Filtrieren seien nur erwähnt: Die Papierfilter mit im Trichter eingesetztem Platinconus oder mit gehärteter Spitze, die Asbestfilter in Platin- und Porzellantiegeln mit siebartigem Boden (sog. Gooch'sche Tiegel) oder die in geeigneter Weise verjüngten Röhren aus schwer schmelzbarem Glas; als Saugvorrichtungen die kurzen Saugröhren oder die Wasserstrahlpumpe; ferner die Spritzflasche oder das hoch angebrachte Gefäss mit Ableitungsrohr und feiner Ausflussspitze etc.

Das *Trocknen*, *Glühen* und *Wägen* der erhaltenen Niederschläge bildet den Abschluss der analytischen Arbeit. Das Erste bezweckt den Niederschlag soweit zu trocknen, dass er leicht vom Filter gelöst werden kann und damit nicht beim späteren Glühen durch reichliche Dampfentwicklung

ein Verspritzen verursacht wird. Vor dem Trocknen im Luftbad wird die Trichteröffnung durch Auflegen von angefeuchtetem Filtrierpapier bedeckt und ringsherum durch Abstreifen verschlossen. Nach dem Trocknen streift man den Niederschlag vom Filter auf ein Uhrglas oder einen speziell für diesen Zweck vorgerichteten Porzellanteller, bedeckt ihn durch ein weiteres Uhrglas und rollt das Filter zusammen. Das Filter wird alsdann, mit einem Platindraht umwickelt (schmilzt die Substanz beim Erhitzen, so verbrennt man das in Stücke geschnittene Filter im Tiegel), langsam verascht derart, dass die Asche direkt in den untergestellten, tarierten Platintiegel fällt. Man erhitzt hierauf den Tiegel zum Glühen, um die letzten Reste von Kohle zu verbrennen, und behandelt den Rückstand mit chemischen Agentien, falls durch das Veraschen Reduktionen hervorgerufen wurden. Es sind z. B. Sulfate ($BaSO_4$, $PbSO_4$) mit 1—2 Tropfen konz. Schwefelsäure anzufeuchten und abzurauchen; Chlorsilber wird mit wenig Salpetersäure und dann mit etwas Salzsäure erwärmt. Reduktionen von Oxyden können vermieden werden, wenn das Filter vor dem Veraschen mit Ammonnitrat getränkt wird. Ist nun der Rückstand wieder einheitlich in seiner Zusammensetzung, so giebt man den Rest des Niederschlages in den Tiegel, erhitzt zuerst über der Bunsenflamme und glüht dann 10—15 Minuten in der Gebläseflamme. Der Tiegel wird nach teilweisem Erkalten in einen Exsiccator gesetzt und nach völligem Temperaturausgleich gewogen. Das Glühen wird so oft wiederholt, bis zwei aufeinanderfolgende Wägungen Gewichtskonstanz ergeben.

Manche Substanzen müssen im Wasserstoffstrom erhitzt werden, um durch Reduktion ein einheitliches Produkt zu liefern (z. B. Co), oder bei Schwefelzusatz ein Sulfid von bestimmter Zusammensetzung (z. B. Cu_2S) entstehen zu lassen. Dieses Erhitzen wird in einem Rose'schen Tiegel vorgenommen.

Findet eine Gasentwicklung beim Glühen des Nieder-

schlages (z. B. $MgNH_4PO_4 . 6H_2O$) statt, so erhitzt man im bedeckten Tiegel langsam von oben nach unten gehend. Wirken die Flammengase reduzierend auf die Substanz oder soll eine bestimmte Oxydationsstufe erhalten werden, dann wird diese im offenen, schräg gestellten Tiegel geglüht, um auf diese Weise eine beständige Luftcirkulation herzustellen.

Nachdem das Gewicht des geglühten Niederschlages festgestellt wurde, prüft man die geglühte Masse, ob sie an warmes Wasser lösliche Salze abgiebt. Ist dies der Fall, so muss nach dem vollständigen Auswaschen nochmals geglüht werden. Sollen Oxyde auf einen etwaigen Gehalt an Kieselsäure untersucht werden, dann löst man sie durch Erwärmen mit Salzsäure und wägt den Rückstand. Kieselsäure hingegen wird durch Erwärmen mit Flusssäure auf „Nichtflüchtiges“ geprüft, etc.

Diese Prüfung der Resultate ist vor allem bei grösseren Analysen auszuführen, aber der Praktikant thue dies stets bei seinen Arbeiten, da ein Verbessern des gemeldeten Ergebnisses der Analyse deren eigentlichen Wert benimmt.

Niederschläge (z. B. As_2S_3, Sb_2S_3, K_2PtCl_6, etc.), welche ein Glühen nicht vertragen, müssen auf Filtern, deren Trockengewicht vorher bestimmt wurde, abfiltriert werden. Man trocknet in beiden Fällen das in ein Wägegläschen eingeschobene Filter bei gleicher Temperatur bis zum konstanten Gewicht.

Es erübrigt noch, zu erwähnen, dass im Platintiegel Verbindungen von Silber, Blei, Wismut, Kupfer, Zinn ebenso wie manche Phosphate nicht geglüht werden dürfen.

Die *Berechnung* der Analysenresultate aus den erhaltenen Daten ist mittels einfacher Proportionen und Rechnungen ausführbar.

Direkte Analysen werden analog dem folgenden Beispiel ausgerechnet:

Cl-bestimmung.

Erhalten: a gr AgCl.

Ansatz: AgCl : Cl = a : x

$$x = a \cdot \frac{Cl}{AgCl} = a \cdot 0{,}24724$$
$$= 24{,}72\,\% \text{ von a.}$$

Die Koefficienten wie $\frac{Cl}{AgCl}$ sind bei häufig wiederkehrender Verwendung, ähnlich den Titern der massanalytischen Lösungen, ein für allemal als „Umrechnungsfaktoren" im voraus zu berechnen. Hierbei dürfen aber nur die richtigen Atomgewichte als Zahlenwerte eingesetzt werden, da die abgerundeten Zahlen Fehler von Zehntelprozenten verursachen können.

Die Umrechnung der Einzelgewichte auf Prozente der ursprünglichen Substanz erfolgt in üblicher Weise.

Indirekte Analysen sollen die Zusammensetzung eines Gemisches ohne vorherige Trennung einfach durch Berechnung finden lassen. Man hat hierbei ein bestimmtes Gewicht des Gemisches (z. B. KCl + NaCl) in ein anderes Gemisch (K_2SO_4 + Na_2SO_4) zu verwandeln oder den, beiden Substanzen gemeinsamen, Bestandteil (Cl) zu bestimmen. Die Art der Berechnung ist folgende:

1 gr NaCl entspricht 1,2147 gr Na_2SO_4.
1 gr KCl „ 1,1683 gr K_2SO_4.

1 gr der gemischten Chloride kann nur eine zwischen beiden Werten liegende Sulfatmenge (a) ergeben. Das Gewicht eines der Bestandteile (KCl) wird durch folgende Rechnung gefunden: $\frac{1{,}2147 - a}{1{,}2147 - 1{,}1683} = x$ gr KCl.

Da bei diesem Beispiel auf 1 gr ursprüngliche Substanz nur 0,0464 gr Gewichtsunterschied kommt, so ist der Einfluss der Versuchsfehler und der Wert dieser oder ähnlicher indirekter Bestimmungen leicht zu beurteilen.

Die *Aufzeichnung* der einzelnen Werte und Resultate soll, kurz auf einer Seite zusammengestellt, einen völligen Einblick in die abgeschlossene Arbeit gewähren. Da der Umfang der Notizen nach Ausführung der qualitativen Ana-

lyse bereits feststeht, so zeichne man vor Beginn der quantitativen Bestimmungen den Arbeitsplan schematisch auf.

Analyse von . . .
Substanz gelöst in . . .

Quantitativ bestimmt: 1) . . . als . . .
2) . . . „ . . .
3) . . . „ . . .

[T = Tara
S = Substanz
TS = Trockensubstanz
N = Niederschlag]

Abgewogen: T + S =
(für die Analyse) T =
S =

Abgewogen:
(für die Trockenprobe)

T + S =	T + TS = 3. (konst.) Gewicht	2. Wägung
T =	T =	1. Wägung
S =	TS =	

Notizen und Korrekturen.

Erhalten:

1) T + N = 3. (konst.) Gewicht	2. Wägung
T =	1. Wägung
N =	Umrechnungsfaktor

2) und 3) analog

Gefunden:	Soll	Differenz
Trockenverlust = ... %	. . . . %	
1) . . . . . gr . . = ... gr . = ... %	. . . . %	
2) . . . . . gr . . = ... gr . = ... %	. . . . %	
3) . . . . . gr . . = ... gr . = ... %	. . . . %	

Ausrechnungen: . . . . .

Ausser diesen Aufzeichnungen trage man in das Analysenbuch nur eigene Beobachtungen ein, welche die Anordnung der Arbeiten erläutern. Man meide aber unbedingt, die einzelnen Bestimmungen bis in das letzte Detail der Ausführung aufzuschreiben; denn diese Art des Beobachtens schafft nicht Erfahrungen, sondern nur Vorurteile für spätere Arbeiten und wird den Praktikanten stets in Abhängigkeit von seiner eigenen „Vorschrift“ erhalten.

Die *Aufstellung der Formel* für die untersuchte Verbindung erfolgt nach der Erwägung, dass die Gewichtsprozente der Bestandteile sich verhalten müssen, wie ganze Vielfache der Atomgewichtszahlen. Man erhält daher die Anzahl der Atome, wenn die Quotienten aus Prozentzahl und Atomgewicht miteinander in Beziehung gebracht werden.

Das *Resultat* der Analyse wird derart angegeben, dass man die jedem Element oder bestimmten Kation und Anion entsprechenden Prozentzahlen zusammenstellt. Bei Mineralanalysen hingegen ist es üblich, die Ergebnisse z. B. in Prozente Kieselsäure (SiO_2) und Metalloxyde umzurechnen, damit ihre Summe (= 100%) kontrollierbar sei.

II. Quantitative Bestimmungen mittels Elektrolyse.

Die analytisch verwerteten Fällungen beruhen darauf, dass zwei Gattungen von positiv und negativ gleich geladenen Ionen unter Bildung eines nicht dissociierten, unelektrischen Körpers zusammentreten. Das Abscheiden von Metallen aus ihren Lösungen mittels des elektrischen Stromes beruht ebenfalls auf einem Vorgang der elektrischen Entladung. Letztere tritt aus folgendem Grunde ein: Taucht man in eine Metalllösung zwei Elektroden und lässt durch diese den elektrischen Strom abfliessen, so wird das vorher bestehende Ionengemisch getrennt. Man bezeichnet die Elektrode, an welcher positive Elektrizität hinaustritt, als Kathode, während die Anode die negative Ladung erhält. Verlässt Elektrizität die Flüssigkeit, dann muss einem entsprechend grossen Anteil Ionen die Ladung genommen sein, infolgedessen findet Metallabscheidung statt und zwar da, wo die Elektrizität entweicht, das ist an der Elektrode.

Sind in der Flüssigkeit mehrere Metalle gelöst, so lässt sich unter gewissen Umständen deren Trennung mittels Elektrolyse ausführen. Jedes Metall besitzt mit der Lösung seines Salzes ein bestimmtes Potential, welches von der

Konzentration der Ionen abhängig ist. Aus der Lösung eines Metallgemisches werden nun die einzelnen Metalle in der Reihenfolge ihrer Potentialwerte (der jeweilig geringsten Haftintensitäten) abgeschieden. Scharfe Grenzen können hierbei nicht beobachtet werden. Erst mit dem Erreichen des (alsdann konstant bleibenden) Potentials von H/H Ionen vollzieht sich eine genaue Scheidung. In dem Masse nämlich, als die Lösung an der Kathode an abscheidbarem Metall verarmt und damit das Metallion nicht schnell genug heranbringt, wird Wasserstoff des Wassers bezw. der Säure entladen. Alle Metalle, welche also einen höheren Potentialwert als Wasserstoff besitzen, können aus ihren sauren Lösungen nicht abgeschieden werden. Der Wasserstoff schiebt sich in die Reihe der Metalle gleichsam wie eine Sicherung ein. Die Einordnung der Metalle ist folgende:

Au, Ag, Hg, Cu, Sn, Sb, As, Bi, H, Pb, Ni, Co, Fe, Cd, Zn, Mn.

Aus alkalischer oder ammoniakalischer Lösung werden aber auch die jenseits aufgeführten Metalle gefällt.

Die Stellung des Wasserstoffes ändert sich nun, wenn die Metallionen durch gewisse Zusätze in komplexe Anionen übergeführt werden:



$$AgCN + KCN = K\,.\,Ag(CN)_2\,.\,\overset{+}{Ag} + 2\,\overset{-}{CN}.$$

Letztere dissociieren das Metall sekundär schwerer ab, je nach dem Grade ihres komplexen Charakters. Nachstehend ist die Reihenfolge angegeben für

Cyankaliumlösung: Cd, Hg, Ag, Au, H, Zn, Fe, Co, Ni, As, Cu.

konz. Schwefelnatriumlösung: Sb, H, Sn, As.

verd. Schwefelammonlösung: Sn, As, Sb, H, —.

Die elektrolytische Metallabscheidung ist praktisch verwertbar für die Analyse von Antimon-, Kupfer-, Zinklösungen und die Lösungen der Gemische von Antimon, Zinn und Kobalt, Nickel. Die Elektroanalysen bieten den Vorteil, dass sie nach dem Anstellen wenig Beaufsichtigung und Arbeit fordern. Nach beendeter Abscheidung ist die

Elektrode nur abzuspülen. Die weitere Verarbeitung der elektrolysierten Flüssigkeit für analytische Zwecke ist aber durch die benutzten Zusätze meist sehr erschwert.

Für die *Ausführung der Elektrolysen* werden gebraucht:

1) für die Messung der Stromstärke ein Ampèremeter; für deren Regulierung ein Rheostat.

2) zur Messung der Spannung an den Elektroden ein Voltmeter oder Galvanometer.

3) eine Platinschale (Durchmesser 9 cm, Tiefe 4—4,5 cm), eine Scheibenelektrode (Durchmesser 3—4 cm) aus Platin.

Diese ist mit Löchern versehen, um die sich bildenden Gasblasen leicht entweichen zu lassen; sie kann durch eine besondere Vorrichtung auch als Rührer dienen. An Stelle der Scheibenelektrode können ebenfalls solche in Kegel-, Cylinder- oder Drahtform verwendet werden.

4) die nötige Stromquelle (Accumulatoren, Bunsen-Elemente, etc.) und das erforderliche Zubehör, wie ein Stativ mit Polklemmen für die Stromzuleitung, eine Wippe, um Stromwechsel ausführen zu können, ein Universalumschalter, wenn mehrere Versuche gleichzeitig überwacht werden sollen, etc.

Der Aufbau der gesamten Vorrichtung ist folgender: Der elektrische Strom geht durch die hergestellten Verbindungen vom positiven Pol des Accumulators durch den Rheostat zum Umschalter, von hier aus zum Ampèremeter, zu den Polklemmen des Stativs und zu der als Elektrode dienenden Platinscheibe. Letztere ist in die Flüssigkeit, bis zu 1,5 cm von dem Boden der Schale entfernt, eingetaucht; die Schale ist mit dem negativen Pol der Stromquelle verbunden. Von jeder der Elektroden geht eine schwache Drahtleitung zum Voltmeter. Die Flüssigkeit wird in der sorgfältigst gereinigten (tarierten) Platinschale bis zu einem bestimmten Volumen oder einer Marke aufgefüllt, um für die Berechnung der bei der Elektrolyse anzuwendenden Stromdichte ein Mass für die in Betracht kommende Elektroden-

fläche zu haben. Die Stromdichte $\left(D = \frac{\text{Stromstärke}}{\text{Elektrodenoberfläche}}\right)$ auf 100 Quadratcentimeter bezogen, wird als nötige Versuchsbedingung stets angegeben. Diese normale Stromdichte (ND_{100}) kann bei den einzelnen Elektrolysen von 0,1—2 Ampère betragen.

Die Elektrolyse selbst wird bei gewöhnlicher Temperatur oder unter gelindem Erwärmen auf 55—60° vorgenommen. Die Flüssigkeit erhält empirisch gewählte Zusätze, welche eine möglichst zusammenhängende, festhaftende Abscheidung des Metalles bewirken sollen. Die Metalle seien als Sulfate in Lösung; die Elektrolyse der Chloride würde infolge freiwerdenden Chlors Störungen verursachen. Während des Versuches wird die Stromdichte gleichmässig erhalten und auch für die übrigen Anordnungen sind die speziellen Vorschriften genau einzuhalten. Das Ende der Ausfällung wird mittels einer chemischen Reaktion in einigen Tropfen der Flüssigkeit festgestellt. Ist die Farbe des Metallüberzuges wesentlich von derjenigen des Platins verschieden, so kann man nachsehen, ob an einer kleinen Probeelektrode oder ob durch weiteres Auffüllen der Flüssigkeit der obere Rand der Platinschale einen Anflug von Metall erhält. Ist die Reaktion beendet, dann giesst man die Flüssigkeit ab, spült gut mit Wasser, zuletzt mit absolutem Alkohol ab und trocknet die Schale im Exsiccator (Hg) oder während 5—10 Minuten bei 100°. Sollte der Metallbeschlag nach Unterbrechung der Elektrolyse durch die vorhandene Säure wieder aufgelöst werden, so wäscht man während des Stromdurchganges bis zur unschädlichen Verdünnung der Säure aus.

Die Aufzeichnung der Resultate hat ausser den Gewichtsangaben noch die Versuchsbedingungen: Stromdichte, Elektrodenspannung, Temperatur des Bades, Dauer der Elektrolyse aufzuführen.

Spezieller Teil.

Quantitative Bestimmung des Wassergehaltes fester Substanzen.

Der Wassergehalt einer Substanzprobe wird indirekt durch ihren Gewichtsverlust beim Trocknen oder direkt durch Auffangen des beim Erhitzen entweichenden Wassers bestimmt. Man wählt letztere Art der Bestimmung nur, wenn bei dem Trocknen gleichzeitig andere Bestandteile (CO_2, SO_2, HF) sich verflüchtigen könnten.

Das Trocknen der Substanz bis zum konstanten Gewicht wird in einem Trockenschrank bei einer entsprechenden Temperatur (80°, 105—110°, 120°) ausgeführt.

Fluoride, Borate, leicht zersetzliche Sulfate etc. werden in die 4—6 fache Menge (frisch getrockneten) Bleioxyds eingebettet und im Tiegel durch gelindes Glühen entwässert.

Soll das Wasser hingegen gewogen werden, so erhitzt man die Substanzprobe im Glasrohr und leitet die Wasserdämpfe durch einen trockenen Luftstrom nach einem Chlorcalciumrohr, in welchem sie zur Absorption gelangen.

Quantitative Bestimmung der Metalle.

Die Metalle der Schwefelwasserstoffgruppe.

1. *Silber.*

Die mit einigen Tropfen Salpetersäure angesäuerte oder schwach saure Silberlösung wird bis nahe zum Sieden erhitzt und dann unter gutem Umschwenken mit Salzsäure in geringem Überschuss gefällt. Der Niederschlag trennt sich deutlich von der Flüssigkeit, sobald überschüssige Cl′-Ionen vorhanden sind. Man rührt hierauf die Flüssigkeit noch mit einem Glasstab um, bis sie nach dem Zusammenballen des Niederschlages völlig klar geworden ist.

Die klare Lösung wird nun durch ein Filter dekantiert, dann der Niederschlag ebenfalls darauf gebracht und Glas wie Niederschlag mit heissem, schwach salpetersäurehaltigem Wasser ausgespült resp. gewaschen. Der Niederschlag ist zuletzt mit heissem Wasser auszuwaschen (vor Licht geschützt), worauf man ihn im Dampfbad trocknet. Er wird alsdann möglichst vollständig vom Filter gelöst und letzteres nach dem Zusammenfalten verbrannt. Hierbei wird das Filter nur an einem Ende, welches von der Flamme nicht berührt werden darf, durch einen Platindraht gehalten. Die abfallenden Teile und das übrig gebliebene Papier werden in einem tarierten Porzellantiegel völlig verascht. Der Rückstand ist mit etwas Salpetersäure gelinde zu erwärmen, um vorhandenes, reduziertes Silber zu lösen und dieses wieder durch einige Tropfen Salzsäure in das Chlorid überzuführen. Man verdampft zur Trockene, giebt alsdann den Chlorsilberniederschlag in den Tiegel und erhitzt, bis das Chlorid zu schmelzen beginnt. Der Tiegel wird, nach dem Erkalten im Exsiccator, gewogen.

Der Chlorsilberniederschlag kann auch vorteilhaft durch einen Gooch'schen Tiegel abfiltriert werden. Man trocknet ihn dann im Luftbad.

Für die Berechnung der im Niederschlag vorhandenen Menge Silber dient folgender Umrechnungsfaktor:

$$\frac{Ag}{AgCl} = \frac{107,93}{143,38} = 0,75275.$$

2. *Quecksilber.*

a) Mercuroionen.

Mercuroionen werden durch Chlorionen als unlösliches Quecksilberchlorür gefällt:



$$Hg_2^{\cdot\cdot} + 2Cl' = Hg_2Cl_2.$$

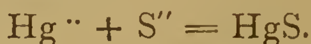
Man fällt die Quecksilberlösung in der Kälte mit Chlornatriumlösung, filtriert nach klarem Absitzen den Niederschlag durch ein bei 100° getrocknetes Filter, wäscht mit

kaltem Wasser aus und trocknet das Chlorür nebst Filter bei 100° bis zum konstanten Gewicht.

Umrechnungsfaktor: 0,84963.

b) Mercuriionen.

Mercuriionen vereinigen sich mit Schwefelionen zu unlöslichem Quecksilbersulfid:



$$Hg^{\cdot\cdot} + S'' = HgS.$$

Man sättigt die mit Salzsäure angesäuerte Lösung in einem Erlenmeyer-Kolben unter Abschluss von Luft mit Schwefelwasserstoff, filtriert alsdann sofort durch ein bei 100° getrocknetes Filter, wäscht mit kaltem Wasser aus und trocknet Inhalt und Filter wieder bei 100°.

Umrechnungsfaktor: 0,86202.

Enthält das Sulfid freien Schwefel (infolge von Reduktionsvorgängen bei der Ausfällung), so wird es nach dem Abwaschen mit Alkohol, mit reinem Schwefelkohlenstoff und dann wieder mit Alkohol ausgewaschen. Grössere Mengen freien Schwefels sind durch Erwärmen des, vom Filter in eine Porzellanschale gespritzten, Sulfides mit Natriumsulfit zu entfernen, worauf man das gereinigte Sulfid auf das gewogene Filter zurückbringt.

c) Überführung der beiden Ionenarten in einander.

1) Mercuroionen.

Mercuroionen werden bei Gegenwart von Wasserstoff- und Chlorationen in ihre isomere Form verwandelt:

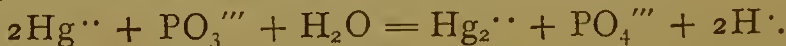


$$3Hg_2^{\cdot\cdot} + 6H^{\cdot} + ClO_3' = 6Hg^{\cdot\cdot} + 3H_2O + Cl'.$$

Die Quecksilberlösung wird zu diesem Zweck mit Salzsäure und etwas Kaliumchlorat erwärmt. Das freie Chlor des überschüssigen Chlorates muss durch teilweises Abdampfen der Lösung entfernt werden.

2) Mercuriionen.

Mercuriionen werden durch die Anionen der phosphorigen Säure teilweise ihrer Ladung beraubt:



$$2Hg^{\cdot\cdot} + PO_3''' + H_2O = Hg_2^{\cdot\cdot} + PO_4''' + 2H^{\cdot}.$$

Man versetzt die Metalllösung mit Salzsäure und einer

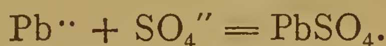
Lösung von phosphoriger Säure (oder der wässerigen Lösung, welche sich bei der langsamen Oxydation von feuchtem Phosphor an der Luft bildet) und lässt 12 Stunden in mässiger Wärme stehen. Das abgeschiedene Chlorür kann hierauf abfiltriert und bestimmt werden.

d) Trennung von Mercuro- und Mercuriionen.

Die einwertigen Ionen werden mittels Chlorionen, die zweiwertigen durch Schwefelionen abgeschieden.

3. Blei.

Bleiionen werden durch Sulfationen vollständig gefällt:



$$Pb^{\cdot\cdot} + SO_4'' = PbSO_4.$$

Die Bleilösung wird mit verdünnter, reiner Schwefelsäure im Überschuss versetzt und nach dem Zusatz des doppelten Volumens Alkohol mehrere Stunden stehen gelassen. (Sollte der Alkohol in der ursprünglichen Lösung Fällungen bewirken, so kann man ihn durch einen reichlichen Überschuss an Schwefelsäure ersetzen.) Hierauf filtriert man und wäscht mit 50%igem Alkohol aus. Nach dem Trocknen wird das Filter, getrennt vom Niederschlag, verascht. Reduktionen sind hierbei durch Befeuchten des Filters mit Ammonnitrat zu vermeiden bezw. durch Behandeln der Asche mit Salpetersäure und Schwefelsäure auszugleichen. Das gesamte Bleisulfat wird zur Feststellung des Gewichtes geglüht.

Man kann den Niederschlag auch durch das bei 100° getrocknete Asbestfilter eines Gooch'schen Tiegels (aus Porzellan) filtrieren und dann wieder bei 100° bis zur Gewichtskonstanz trocknen.

Umrechnungsfaktor: 0,68293.

Für die *Bleiprobe* werden Bleierze, spez. Bleiglanz, in folgender Weise aufgeschlossen:

2 gr feingepulverten Bleiglanzes werden in einer bedeckten Porzellanschale mit konz. Salzsäure erwärmt, wobei Schwefelwasserstoff entweicht. Ist Chlorblei in grosser

Menge abgeschieden, so setzt man ein kleines Stückchen Zink hinzu. Unter lebhafter Wasserstoffentwicklung scheidet sich das Blei auf dem Zink ab und nach längerem gelinden Erwärmen erscheint die Flüssigkeit farblos. Man filtriert nun das ausgeschiedene Blei ab, wäscht es aus und löst es durch Erwärmen mit verdünnter Salpetersäure. Die Lösung wird heiss filtriert und das Filtrat mit Schwefelsäure, wie oben angegeben, gefällt.

4. *Wismut.*

Wismut wird aus seiner Lösung als Carbonat oder Sulfid gefällt und als Bi_2O_3 oder Bi_2S_3 zur Wägung gebracht.

5. *Kupfer.*

a) Bestimmung des Kupfers als Oxyd.

OH'-Ionen bilden mit Cu¨-Ionen Kupferhydroxyd, welches leicht in das Anhydrid übergeht:



$$Cu^{\cdot\cdot} + 2OH' = Cu(OH)_2 = CuO + H_2O.$$

Die Kupferlösung wird in einer Porzellanschale mit einem geringen Überschuss an Natronlauge (prüfen mit Lackmuspapier) in der Siedehitze gefällt. Man kocht die Lösung alsdann, bis der Niederschlag schwarzbraun geworden ist. Die Flüssigkeit wird dekantiert und der Niederschlag wiederholt mit Wasser ausgekocht, um das zurückgehaltene Alkali zu entfernen. Hierauf filtriert man ab, wäscht mit heissem Wasser aus, trocknet, glüht und wägt.

Die Methode ist nur anwendbar, wenn die Lösung keine anderen, durch Alkalilauge fällbaren Metalle enthält.

Umrechnungsfaktor: 0,79899.

b) Bestimmung des Kupfers als Sulfür.

Die heisse Kupferlösung wird in einem Erlenmeyer-Kolben mit Schwefelwasserstoff gefällt, bis die Lösung über dem Sulfidniederschlag farblos ist. Man filtriert hierauf

ab, hält Kolben und Trichter mit Uhrgläsern bedeckt und wäscht mit schwefelwasserstoffhaltigem Wasser aus. Der getrocknete Niederschlag wird in einem Rose'schen Tiegel mit etwas reinem Schwefel im Wasserstoffstrom (vor dem Erhitzen ist alle Luft aus Trockenflasche und Tiegel zu vertreiben!) geglüht. Die Gewichtskonstanz wird durch ein in gleicher Weise wiederholtes Glühen und darauffolgendes Wägen festgestellt.

Umrechnungsfaktor: 0,79869.

c) Bestimmung des Kupfers durch Elektrolyse.

1) Fällung aus salpetersaurer Lösung.

Die mit 2—3 Volumprozenten konz. Salpetersäure versetzte Kupferlösung wird mit einer Stromdichte von einem Ampère ($N.D_{100} = 1$ A; $= 0,5$ A, wenn andere Metalle zugegen sind) in der Wärme elektrolysiert. Das Ende der Fällung wird in einer Tüpfelprobe mit Schwefelwasserstoffwasser oder Ferrocyankaliumlösung festgestellt. Ist die Elektrolyse beendet, so wird durch Zusatz von Natriumacetat die grösste Menge der Säure gebunden und dann während des Stromdurchganges mittels Hebers ausgewaschen. Die Platinschale mit dem festhaftenden Kupferniederschlag wird mit Alkohol und Äther nachgespült und sofort bei 100° getrocknet.

2) Fällung aus der sauren Lösung des Ammoniumkupferoxalates.

Zu der Kupferlösung fügt man kalt gesättigte Ammoniumoxalatlösung, bis der entstehende Niederschlag sich in der Wärme gerade wieder auflöst. Man elektrolysiert alsdann bei 80° mit einer Stromdichte $ND_{100} = 0,5—1$ A, einer Elektrodenspannung von 2,5—3,2 Volt. Während der Elektrolyse lässt man eine kalt gesättigte Lösung von Oxalsäure langsam (10 Tropfen in der Minute) auf das die Platinschale bedeckende Uhrglas tropfen und damit in die Schale selbst fliessen. Bei Lösungen mit geringem Kupfergehalt darf die Reaktion sauer sein, da keine

Abscheidung von Kupferoxalat zu befürchten ist. Sonst ist die Reaktion neutral zu halten; man lässt daher die Oxalsäurelösung erst, nachdem die Elektrolyse einige Minuten im Gang war, zutropfen. Im übrigen verfährt man wie unter 1) angegeben ist.

3) Fällung aus ammoniakalischer Lösung.

Die Kupferlösung wird für die Vornahme der Elektrolyse mit Ammoniak versetzt, bis der entstehende Niederschlag sich wieder auflöst; dann fügt man für 0,5 gr Cu 20—25 ccm, für 1 gr Cu 30—35 ccm Ammoniak (0,96 sp. G.) und ausserdem noch 3—4 gr Ammonnitrat hinzu. Die Normalstromdichte sei 2 A, im Minimum 0,5 A. Ein Durchrühren des Elektrolyten beschleunigt die Abscheidung des Kupfers wesentlich.

Die erste und zweite Methode ermöglicht eine glatte Trennung des Kupfers von den Metallen der Schwefelammoniumgruppe (Fe, Mn, Zn, Ni, Co), während das dritte Verfahren gewisse Vorsichtsmassregeln fordert. Salzsaure Kupferlösungen sind in Gegenwart von Ammoniak zu elektrolysieren.

d) Aufschluss für die Kupferprobe.

0,5—1 gr Substanz (Kupferstein, Erz etc.) werden in einem bedeckten Becherglas mit konz. Salpetersäure behandelt. Der ausgeschiedene Schwefel wird nach einigem Verdünnen der Lösung abfiltriert, ausgewaschen und im Porzellantiegel verbrannt. Der hierbei verbleibende Rückstand wird ebenfalls in Salpetersäure gelöst. Das Kupfer der vereinigten Lösungen wird als Sulfür bestimmt.

6. *Cadmium.*

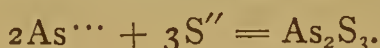
Das Cadmium wird aus seinen Lösungen als Carbonat oder Sulfid gefällt und als Oxyd oder Sulfid durch Wägung bestimmt.

7. *Antimon und Zinn.*

Antimon und Zinn werden ebenfalls als Oxyde (SnO_2, Sb_2O_4) oder Sulfide (SnS, SnS_2, Sb_2S_5) bestimmt. Die Oxyde sind durch Einwirkung von konz. Salpetersäure auf die Metalle, Legierungen oder Sulfide abzuscheiden.

8. *Arsen.*

Die dreiwertigen Arsenionen vereinigen sich mit den S''-Ionen des Schwefelwasserstoffes zu Arsentrisulfid:



$$2As^{\cdots} + 3S'' = As_2S_3.$$

Die mit Salzsäure angesäuerte Arsenlösung wird in der Kälte mit Schwefelwasserstoff gesättigt. Man vertreibt alsdann durch einen lebhaften Kohlensäurestrom den überschüssigen Schwefelwasserstoff und filtriert durch ein bei 100° getrocknetes Filter von bekanntem Gewicht. Der Niederschlag wird mit Wasser, Alkohol, Schwefelkohlenstoff und zuletzt wieder mit Alkohol gewaschen und bei 100° getrocknet.

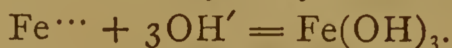
Umrechnungsfaktor: 0,60931 für Arsen,
0,80429 für Arsentrioxyd.

Die *unlöslichen Arsenide* werden durch vorsichtiges Erwärmen mit Königswasser gelöst, dessen Überschuss alsdann durch völliges Verdampfen unter Salzsäure- oder Schwefelsäurezusatz zu verjagen ist.

Die Metalle der Ammoniakgruppe.

1. *Eisen.*

Eisen wird aus seiner Lösung meistens in Form seiner dreiwertigen Ionen durch Hydroxylionen ausgefällt.



$$Fe^{\cdots} + 3OH' = Fe(OH)_3.$$

Die Eisenlösung wird in der Siedehitze in einer Porzellanschale mit der eben hinreichenden Menge Ammoniak

gefällt. Ein etwaiger Überschuss an Ammoniak ist durch Kochen der Lösung zu vertreiben. Man filtriert die heisse Flüssigkeit nach dem Absitzen des Niederschlages und wäscht letzteren auf dem Filter mit heissem Wasser aus. Das Filter wird nach dem Trocknen verascht und die Asche samt dem übrigen Niederschlag im Platintiegel geglüht.

Sollte das geglühte Oxyd (Fe_2O_3) Kieselsäure enthalten, so löst man es durch Erwärmen mit konz. Salzsäure auf und wägt den Rückstand.

Eisenlösungen, welche zweiwertige Ionen enthalten, müssen erst durch Erwärmen mit Salpetersäure oder Salzsäure und Kaliumchlorat oxydiert werden. Die hierfür nötige Menge wird bemessen nach dem Verschwinden der braunen Färbung bei Salpetersäurezusatz und dem Auftreten freien Chlors, welches dann durch Kochen der Lösung zu entfernen ist.

Umrechnungsfaktor: 0,70000.

2. *Aluminium und Chrom.*

Diese beiden Metalle werden in gleicher Weise wie das Eisen aus ihren Lösungen als Hydroxyde gefällt und als Oxyde (Al_2O_3, Cr_2O_3) bestimmt.

Es ist bei diesen Fällungen besonders darauf zu achten, dass ein Überschuss an Ammoniak (prüfen der Dämpfe auf ihre Reaktion) durch Kochen ausgetrieben wird, damit etwa gebildete komplexe Aluminium- oder Chrom-Ammoniak-Ionen ($Cr(NH_3)_6^{\cdot\cdot\cdot}$) zerlegt werden. Ein zu lange fortgesetztes Kochen bewirkt aber infolge Dissociation der Ammonsalze teilweise Lösung.

Wird die Fällung in Gegenwart von Alkalisalzen ausgeführt, so ist der Niederschlag nach dem Auswaschen in verdünnter Salzsäure zu lösen, worauf man das Metall nochmals mit Ammoniak fällt.

Es ist ferner vorteilhaft, die Niederschläge, bevor man sie auf das Filter bringt, mehrmals mit Wasser auszukochen und die Flüssigkeit zu dekantieren.

Die Metalle der Schwefelammoniumgruppe.

1. *Zink.*

a) Bestimmung des Zinks als Sulfid.

Die Zinklösung wird mit Ammoniumnitrat (welches die Ausfällung begünstigt), hierauf mit Ammoniak bis zur alkalischen Reaktion versetzt und zum Kochen erhitzt. Man fällt dann mit Schwefelammonium in geringem Überschuss, kocht die Flüssigkeit 3—4 Minuten, lässt klar absitzen, dekantiert und filtriert das abgeschiedene Sulfid. Infolge der mehr oder weniger schleimigen Beschaffenheit des Niederschlages geht die Filtration langsam von statten. Man dekantiert und wäscht mit Wasser aus, welches etwas Schwefelammonium und Ammonnitrat enthält. Das Sulfid wird, nach dem Trocknen und Veraschen des Filters, im Rose'schen Tiegel mit etwas Schwefel unter gleichzeitigem Durchleiten von Wasserstoff geglüht und dann später gewogen.

Die Fällung von Zink ist bei Anwesenheit von Mangan in essigsaurer Lösung durch Schwefelwasserstoff, zur Trennung von Nickel (als Kaliumcyaniddoppelsalz) mit Kaliumsulfid vorzunehmen.

Umrechnungsfaktor: 0,67104.

b) Bestimmung des Zinks als Oxyd.

Zink wird aus seiner Lösung als basisches Carbonat gefällt und letzteres durch Glühen in Oxyd verwandelt.

Die zu untersuchende Lösung ist aufzukochen und hierauf mit Sodalösung zu fällen. Man erhält alsdann die Flüssigkeit einige Zeit im Sieden, damit das zuerst gebildete, neutrale Zinkcarbonat in basisches Salz übergehe

und die freiwerdende Kohlensäure keine lösende Wirkung ausübe. Entsteht in einer Probe der klaren Lösung mit Schwefelammonium kein Niederschlag mehr, so filtriert man ab, wäscht mit heissem Wasser aus, trocknet, glüht und wägt das in Oxyd übergeführte Zink.

Das Filter ist vor dem Einäschern mit Ammonnitrat zu befeuchten.

Umrechnungsfaktor: 0,80344.

2. *Mangan.*

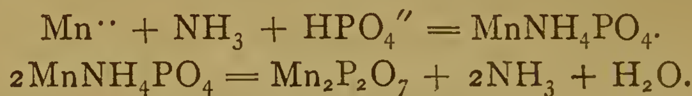
a) Bestimmung des Mangans als Oxyduloxyd.

Die Manganlösung wird mit Soda- oder Natriumbicarbonatlösung gefäll,t wie dies für Zink angegeben ist. Als einheitliche Verbindung erhält man beim Glühen des Niederschlages das Manganoxyduloxyd (Mn_3O_4).

Umrechnungsfaktor: 0,72052.

b) Bestimmung des Mangans als Pyrophosphat.

Manganionen werden bei Gegenwart von Ammoniak durch Phosphationen als Manganammoniumphosphat gefällt, welch' letzteres beim Glühen in das Pyrophosphat übergeht:



$$Mn^{\cdot\cdot} + NH_3 + HPO_4'' = MnNH_4PO_4.$$
$$2MnNH_4PO_4 = Mn_2P_2O_7 + 2NH_3 + H_2O.$$

Die schwach saure Manganlösung (sie enthalte nicht mehr als 0,35—0,4 gr Mn in 200 ccm) ist nach Zusatz von 20 gr Ammoniumchlorid und 5—10 ccm einer kalt gesättigten Lösung von Phosphorsalz (Na_2HPO_4) durch Zutropfenlassen von verdünntem Ammoniak, in geringem Überschuss, auszufällen. Alsdann wird die Flüssigkeit erwärmt, bis der Niederschlag seideglänzend und krystallinisch erscheint. Ist dies eingetreten, so filtriert man nach dem Erkalten durch das Asbestfilter eines Gooch'schen Tiegels und wäscht mit ammoniakhaltigem Wasser aus.

Der Filterrückstand wird durch Glühen in $Mn_2P_2O_7$ übergeführt.

Umrechnungsfaktor: 0,38732 für Mangan,
0,50000 für Manganoxydul.

3. Kobalt und Nickel.

Diese Metalle werden aus ihren Lösungen als Hydroxyde gefällt; man reduziert letztere zu Metall, um eine einheitliche Substanz für die Wägung zu haben.

Die Metalllösung wird in der Siedehitze mit der nötigen Menge Kali- oder Natronlauge gefällt und kürzere Zeit gekocht (z. B. bis der Kobaltniederschlag dunkelbraun geworden ist). Man dekantiert nach dem Absitzen des Niederschlages, kocht letzteren mehrmals mit Wasser aus, giebt ihn dann auf das Filter und wäscht mit heissem Wasser aus. Das Filter wird nach dem Trocknen verascht und die Asche nebst Niederschlag zur Reduktion im Wasserstoffstrom im Rose'schen Tiegel geglüht. Der zurückbleibende Metallschwamm muss durch Auswaschen mit heissem Wasser von den letzten Anteilen des Alkalis befreit und dann nochmals geglüht werden, bevor er zur Wägung gelangt.

Die Erdalkalimetalle.

1. Baryum.

a) Bestimmung des Baryums als Carbonat.

Die mässig verdünnte Baryumlösung wird, nach Zusatz von Ammoniak, mit kohlensaurem Ammon in geringem Überschuss gefällt und dann mehrere Stunden in gelinder Wärme stehen gelassen. Man filtriert hierauf ab, wäscht den Niederschlag mit ammoniakhaltigem Wasser aus, trocknet ihn und glüht ihn schwach. Der geglühte Niederschlag ist eventuell mit Ammoncarbonat zu befeuchten und sein Gewicht bei wiederholtem Glühen nachzuprüfen.

Umrechnungsfaktor: 0,77710 für Baryumoxyd.

b) Bestimmung des Baryums als Sulfat.

Für die eigentliche gewichtsanalytische Bestimmung werden Baryumlösungen mit Sulfationen gefällt.

Die mit Salzsäure angesäuerte Baryumlösung wird in der Siedehitze mit verdünnter Schwefelsäure langsam versetzt, bis sich der Niederschlag leicht von der Flüssigkeit trennt. Man prüft nochmals mit der Säure, ob die Fällung vollständig war, und lässt dann den Niederschlag absitzen. Hierauf filtriert man ab, wäscht den Niederschlag gut mit heissem Wasser aus und trocknet ihn. Das Filter ist für sich zu veraschen und die Asche mit einigen Tropfen konz. Schwefelsäure abzurauchen. Hierauf giebt man den Niederschlag in den Tiegel, glüht ihn und wägt später.

Umrechnungsfaktor: 0,58854 für Baryum,
0,65707 für Baryumoxyd.

2. *Strontium.*

Strontium wird aus seiner Lösung gleichfalls als Sulfat abgeschieden. Ein Zusatz von Alkohol dient dazu, die Fällung vollständig zu machen.

3. *Calcium.*

a) Bestimmung des Calciums als Carbonat.

Siehe die völlig analoge Bestimmung des Baryums.

b) Bestimmung des Calciums als Oxyd.

Das Calcium wird als Oxalat abgeschieden und durch Glühen in sein Oxyd übergeführt:



$$CaC_2O_4 = CaO + CO_2 + CO.$$

Die schwach ammoniakalisch gemachte Calciumlösung wird in der Siedehitze durch Ammonoxalatlösung, zuerst tropfenweise, dann in grösseren Portionen zugesetzt, ausgefällt und hierauf der Niedersehlag 12 Stunden in gelinder Wärme absitzen gelassen. Der nun gröber krystallisierte

Niederschlag wird abfiltriert, mit heissem Wasser ausgewaschen, getrocknet, scharf geglüht (ca. 15 Minuten lang) und gewogen.

Bei Gegenwart von Phosphorsäure fällt man das Calciumoxalat aus essigsaurer Lösung, indem die möglichst neutralisierte Lösung nach Zusatz von Natriumacetat mit Ammonoxalat versetzt wird.

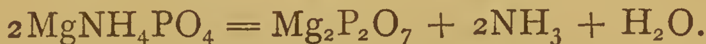
Umrechnungsfaktor: 0,71428 für Calcium.

4. *Magnesium.*

Magnesium wird aus seinen Lösungen als Magnesiumammoniumphosphat gefällt und als Pyrophosphat gewogen:



$$Mg^{\cdot\cdot} + NH_4^{\cdot} + PO_4''' = MgNH_4PO_4.$$



$$2MgNH_4PO_4 = Mg_2P_2O_7 + 2NH_3 + H_2O.$$

Die Magnesiumlösung fällt man, nachdem sie auf einen Zusatz von Chlorammonium ammoniakalisch gemacht werden konnte und klar geblieben war, durch überschüssige Phosphorsalzlösung ($Na_2NH_4PO_4$). Man rührt die Flüssigkeit gut durch, ohne die Wände des Gefässes zu berühren, und lässt 12 Stunden lang stehen. War der Niederschlag flockig ausgefallen, dann muss nochmals gelöst und die Fällung wiederholt werden. Hierauf wird der Niederschlag abfiltriert, mit einer Mischung von 3 T. Wasser und 1 T. Ammoniak ausgewaschen, getrocknet und geglüht. Sollte das erhaltene Pyrophosphat nicht rein weiss sein, so befeuchtet man es mit Salpetersäure und glüht es nochmals.

Umrechnungsfaktor: 0,21875 für Magnesium,
0,36243 für Magnesia.

Die Alkalimetalle.

1. *Kalium.*

a) Bestimmung des Kaliums als Kaliumplatinchlorid (K_2PtCl_6).

Die Kaliumlösung wird mit 10%iger Platinchlorid-

lösung im Überschuss (sonst sind farblose Krystalle von Alkalisalz dem Verdampfungsrückstand beigemengt) versetzt und auf einem ca. 80° warmen Wasserbade zur Sirupkonsistenz eingedampft. Nach dem Erkalten rührt man die reingelbe Krystallmasse mit absolutem Alkohol an, filtriert hierauf durch ein mit Alkohol angefeuchtetes Filter und wäscht den Niederschlag mit dem gleichen Lösungsmittel aus, bis es farblos abläuft. Der Niederschlag wird nach dem Trocknen vom Filter gelöst; das Filter wäscht man mit Wasser aus und verdampft die Waschwässer in einer kleinen tarierten Schale. Der Rückstand sowie das eigentliche Doppelsalz sind in der Schale bei 120° bis zum konstanten Gewicht zu trocknen.

Enthält die Kaliumlösung Schwefelsäure in Form von Sulfaten, spez. Natriumsulfat (Kaliumsulfat stört nicht), so fällt man letztere aus der fast zum Sieden erhitzten Flüssigkeit genau mit Chlorbaryumlösung aus. Die Flüssigkeit wird im Messkolben auf ein bestimmtes Volum aufgefüllt (0,5 oder 1 l). Nach dem Absitzen des Niederschlages dampft man einen beliebigen, aber gemessenen Teil für die Kaliumanalyse ein.

Umrechnungsfaktor: 0,30712 für Chlorkalium,
0,16117 für Kalium.

b) Bestimmung des Kaliums als Kaliumsulfat (K_2SO_4).

Kaliumlösungen, welche nur flüchtige Säuren enthalten, können direkt mit überschüssiger Schwefelsäure eingedampft werden. Die freie Säure des Rückstandes wird im Platintiegel abgeraucht, worauf man nach Zusatz von Ammoncarbonat glüht.

Kaliumsalze organischer Säuren werden bei möglichst niedriger Temperatur zersetzt. Der kohlige Rückstand ist mit etwas Ammonsulfat und einigen Tropfen Wasser zu erhitzen und dann zu glühen; ev. werden die letzten Anteile von Kohle mit Ammonnitrat oxydiert.

2. *Natrium und Ammonium.*

Natrium wird als Chlorid oder Sulfat bestimmt, Ammonium als Platinchloriddoppelsalz.

Quantitative Bestimmung der Nichtmetalle und Anionenbildner.

1. *Die Halogene.*

A) *Fluor.*

Fluorionen verbinden sich mit Calciumionen zu unlöslichem Fluorcalcium:



$$2F' + Ca^{\cdot\cdot} = CaF_2.$$

Die neutrale Fluoridlösung oder die mit Soda (kleiner Überschuss) neutralisierte Flusssäurelösung wird in einer Platinschale bis nahe zum Sieden erhitzt und mit Chlorcalcium in geringem Überschuss gefällt. Der Niederschlag wird durch Dekantieren, dann noch auf dem Filter mit kochendem Wasser ausgewaschen, getrocknet und geglüht.

Das Fluorcalcium, welches aus der Flusssäurelösung gefällt wurde, enthält Calciumcarbonat beigemengt. Man übergiesst daher das geglühte Fluorid zuerst mit etwas Wasser, dann mit verdünnter Essigsäure und verdampft auf dem Wasserbad zur Trockne. Aus dem Rückstande wird das Calciumacetat mit heissem Wasser ausgezogen. Das Fluorid ist nochmals zu trocknen und zu glühen.

Umrechnungsfaktor: 0,48718.

B) *Chlor.*

Chlorionen bilden mit Silberionen unlösliches Chlorsilber. Die quantitative Bestimmung löslicher Chloride wird daher völlig analog der Silberfällung ausgeführt. Es ist hierbei aber zu beachten, dass Chlorsilber die Eigenschaft besitzt, manche Metalle aus der Lösung mit niederzureissen. Man fällt deshalb z. B. die Lösungen von Chromchlorid, Quecksilber- und Zinnchlorid zuerst mit

Ammoniak, Schwefelwasserstoff resp. Ammonnitrat und bestimmt hiernach das Chlor der Filtrate. (Überschüssiger Schwefelwasserstoff ist vorher durch Ferrisulfat zu entfernen.)

Unlösliche Chloride müssen durch Kochen mit Natronlauge, Sodalösung oder Schmelzen mit Soda aufgeschlossen werden. Im Filtrat der Hydrate oder Carbonate bestimmt man das Chlor nach dem Ansäuern mit Salpetersäure.

Der Zusatz der Silberlösung hat in allen Fällen in der Kälte zu erfolgen; dann bringt man den Niederschlag durch Erwärmen zum Zusammenballen.

Umrechnungsfaktor: 0,24724.

Hypochloritionen und *Chlorationen* werden auf massanalytischem Wege bestimmt.

C) *Brom und Jod.*

Die einzelnen Bestimmungen sind denjenigen des Chlors völlig analog.

2. *Schwefel.*

Schwefelionen werden mittels massanalytischer Methoden bestimmt.

Unlösliche Sulfide können in verschiedener Weise aufgeschlossen werden; der Schwefel selbst gelangt in Form von Schwefelsäure zur Bestimmung.

1) Aufschliessung der Sulfide mit Salpetersäure.

Das feingepulverte Sulfid wird in einer bedeckten Porzellanschale tropfenweise mit konz. Salpetersäure (Sp. G. 1,4) versetzt, bis die anfangs lebhafte Reaktion vorüber ist; dann fügt man einen Überschuss an Säure zu und erwärmt unter Umrühren auf dem Wasserbade, bis sich die Farbe der Lösung oder des Sulfates nicht mehr ändert. Man verdampft hierauf zur Trockne und nimmt den Rückstand in Wasser auf.

2) Aufschliessung der Sulfide mit Kaliumchlorat und Salzsäure.

Das Sulfid wird in einer bedeckten Schale mit konz. Salzsäure angerührt, erwärmt und mit Kaliumchlorat in kleinen Portionen versetzt. Ist die Substanz völlig in Lösung gebracht worden, so dampft man ein und löst später den Rückstand nach dem Befeuchten mit Salzsäure in Wasser.

3) Aufschliessung der Sulfide mit Königswasser.

Die Substanz wird mit 1 T. konz. Salzsäure und 3 T. konz. Salpetersäure übergossen, erwärmt und nach ihrer Lösung durch Eindampfen vom Säureüberschuss befreit.

4) Aufschliessung der Sulfide mit freiem Chlor.

Das in einem Porzellanschiffchen abgewogene Sulfid wird in einer Röhre (45 cm lang, 2—3 cm weit) von schwer schmelzbarem Glas erhitzt, während man einen mässig schnellen Strom trocknen Chlors darüber leitet. Die etwas geneigte und an ihrem einen Ende umgebogene Glasröhre steht in Verbindung mit einer kugelförmigen Vorlage, welche 2 Tubuli trägt, deren einer an zwei nacheinander geschaltete Waschflaschen angeschlossen ist. Die Vorlage und eine Waschflasche sind mit einer salzsäurehaltigen Weinsäurelösung teilweise gefüllt und zwar erstere so, dass die eingeführte Glasröhre gerade bis an die Oberfläche der Flüssigkeit reicht. Die zweite Waschflasche ist mit Natronlauge beschickt. Durch die Einwirkung des Chlors bildet sich Chlorschwefel, welcher gleichzeitig mit etwa flüchtigen Metallchloriden abdestilliert, während der Rest der Chloride im Porzellanschiffchen zurückbleibt. Man treibt daher durch vorsichtiges, fortschreitendes Erwärmen alle flüchtigen Anteile in die Vorlage über. Ist dies geschehen, so verdrängt man das Chlor durch Einleiten von Kohlensäure, vereint dann die vorgelegten Säuremengen und bestimmt in ihnen die durch Oxydation des Chlorschwefels entstandene Schwefelsäure. Die Oxydation des Schwefels wird durch Erwärmen der Flüssigkeit mit Bromwasser vervollständigt.

5) Aufschliessung der Sulfide mit Soda und Salpeter.

Das Sulfid wird mit 10 T. eines Gemisches von 2 T. Soda und 1 T. Salpeter in einem Porzellantiegel zusammengeschmolzen. Die Schmelze laugt man nach dem Erkalten mit Wasser aus und trennt den Carbonatrückstand durch Filtration ab. Enthält das Filtrat Blei gelöst, so scheidet man dieses durch Einleiten von Kohlensäure ab und säuert nun das hierbei erhaltene Filtrat mit Salzsäure an, um es durch Eindampfen und Wiederaufnehmen des Rückstandes in Wasser von Kieselsäure zu befreien. Die klare Lösung dient zur Schwefelsäure-Bestimmung.

Die im gegebenen Fall anzuwendende Methode des Aufschliessens richtet sich nach dem Gehalt an Metallen. Die Fällung der erhaltenen Schwefelsäure erfolgt in der für die Baryumbestimmung angegebenen Weise.

Umrechnungsfaktor: 0,13732.

Sulfationen werden durch Baryumionen gefällt; siehe Seite 210.

Umrechnungsfaktor: 0,41147.

Unlösliche Sulfate sind durch Schmelzen mit Soda aufzuschliessen.

Sulfite und *Thiosulfate* werden massanalytisch bestimmt.

3. Bor.

Bor wird als Borfluorkalium (KBF_4) bestimmt. Letzteres kann man nach dem Eindampfen einer (alkalisch gemachten) Borlösung mit Flusssäure aus dem Rückstand durch Digerieren mit konzentrierter Kaliumacetatlösung isolieren.

4. Stickstoff.

Salpetersäure und salpetrige Säure werden massanalytisch bestimmt.

5. Phosphor.

Phosphorsäureionen vereinigen sich mit Magnesiumionen bei Gegenwart von Ammoniak zu schwerlöslichem Magnesium-

ammoniumphosphat, welches nach dem Glühen als Pyrophosphat gewogen wird. Die Bestimmung der Phosphorsäure ist daher derjenigen des Magnesiums völlig analog; es wird hier nur zur Fällung Magnesiamischung verwendet. Letztere bereitet man durch Auflösen von 55 gr Magnesiumchlorid und 70 gr Ammoniumchlorid in einer Mischung von 650 ccm Wasser und 350 gr Ammoniak (sp. G. 0,96).

Umrechnungsfaktor: $\begin{cases} 0{,}27838 \text{ für Phosphor,} \\ 0{,}63757 \text{ für Phosphorsäureanhydrid.} \end{cases}$

Unlösliche Phosphate werden durch Erwärmen mit verdünnter Salpetersäure gelöst. Die Phosphorsäure kann aber in diesem Falle nicht nach oben erwähnter Methode gefällt werden, da der Zusatz von Ammoniak Eisen, Aluminium und die Erdalkaliphosphate wieder ausfällen würde. Man verwendet dann molybdänsaures Ammon zur Fällung der Phosphorsäure aus der ursprünglichen Lösung; für die eigentliche Bestimmung löst man aber diesen Niederschlag wieder auf und fällt nun mit Magnesiamischung aus.

Die Phosphorsäurelösung (sie enthalte nicht mehr als 0,2 gr P_2O_5) wird nach Zusatz von 200 ccm Molybdänlösung während 15—30 Minuten auf 70—80° erwärmt. Man lässt nun gut absitzen und dekantiert nach dreistündigem Warten die überstehende Flüssigkeit durch ein Filter. Der im Becherglas verbliebene Rückstand wird zweimal mit Ammonnitratlösung (150 gr Nitrat und 10 ccm Salpetersäure im Liter enthaltend) angerührt und nach dem Absitzen wiederum dekantiert. Hierauf stellt man das Becherglas unter den Trichter und löst den Niederschlag auf dem Filter durch Übergiessen mit warmer $2^1/_2$%iger Ammonlösung. Man wäscht dann das Filter mit kalter Ammonlösung aus, bis eine mit Salzsäure angesäuerte Tüpfelprobe mit gelbem Blutlaugensalz keine Rotfärbung mehr zeigt. Die Waschwässer genügen meist, um den Niederschlag im Becherglas in Lösung zu bringen, ev. fügt man noch etwas Ammoniak hinzu. Alsdann fällt man die Phosphorsäure

durch Einrühren von 10 ccm Magnesiamischung in gewohnter Weise aus.

Die Molybdänlösung erhält man durch Auflösen von 150 gr kryst. Ammoniummolybdat und 400 gr Ammonnitrat in 1 Liter Wasser und nachheriges Vermischen der Lösung mit dem gleichen Volumen Salpetersäure (sp. G. 1,19).

Da die Molybdänlösung durch Chloride oder freie Salzsäure reduziert wird, so ist bei der Analyse zu beachten, dass diese nicht anwesend sind.

6. *Arsen.*

Arsenige Säure wird massanalytisch oder nach Überführung in Arsentrisulfid gewichtsanalytisch bestimmt.

Arsensäure verhält sich der Phosphorsäure völlig analog.

7. *Antimon.*

Die in Betracht kommenden Verbindungen werden massanalytisch bestimmt.

8. *Kohlenstoff.*

Carbonate lassen sich massanalytisch leicht untersuchen. Die gewichtsanalytischen Methoden beruhen darauf, die bei der Zersetzung der Carbonate freiwerdende Kohlensäure durch Natronkalk absorbieren zu lassen oder ihre Menge indirekt durch den Gewichtsverlust des Zersetzungsapparates zu ermitteln. Die für diese Zwecke verwendeten Apparate sind in folgender Weise angeordnet:

1) Die Zersetzung der Carbonatprobe wird in einem Kolben vorgenommen, welcher einen aufsteigenden Kühler und eine mehrfach im Winkel gebogene Trichterröhre in dem ihn abschliessenden Stopfen trägt. Der Kühler ist in Verbindung mit 4 U-Röhren, deren erste mit Chlorcalcium gefüllt ist, während die übrigen Natronkalk, welcher mit etwas Chlorcalcium überschichtet ist, enthalten. Die mitt-

leren zwei Röhren sind genau gewogen und dienen zur Absorption der im Zersetzungskolben entwickelten Kohlensäure.

2) Der Apparat besteht aus einem Zersetzungskölbchen, einem Kugelrohr für die benötigte Menge verdünnter Salzsäure und einem Chlorcalciumrohr, um die von der entweichenden Kohlensäure mitgerissene Feuchtigkeit zurückzuhalten. In das Kölbchen trägt man eine bestimmte Menge Carbonat ein und wägt hierauf für die Differenzbestimmung den gesamten Apparat vor und nach der Zersetzung.

Die Zersetzung des Carbonates wird in beiden Fällen so geleitet, dass durch die eintretende Säure eine nicht zu lebhafte Kohlensäureentwicklung eingeleitet wird, welche später durch allmähliches Erwärmen der Flüssigkeit bis zum Sieden beendet wird. Nach dem Erkalten der Apparate saugt man trockene Luft hindurch, um die noch vorhandene Kohlensäure durch Luft zu verdrängen.

Blausäure, Rhodanwasserstoffsäure, Ferro- und Ferricyanwasserstsoffäure werden massanalytisch bestimmt.

9. *Silicium.*

Silikate werden behufs Bestimmung der Kieselsäure durch Digerieren mit Salzsäure oder durch Schmelzen mit Natriumkaliumcarbonat aufgeschlossen. Die Ausführung im Einzelnen ist folgende:

1) Aufschliessung der Silikate mit konz. Salzsäure.

Das fein gepulverte Silikat wird in einer Porzellan- oder Platinschale mit konz. Salzsäure unter häufigem Umrühren auf dem Wasserbade digeriert, worauf man die Flüssigkeit zur Trockne verdampft. Die Behandlung mit Salzsäure ist ein zweites und drittes Mal zu wiederholen, wenn die Zersetzung nicht vollständig war. Die beim Trocknen gebildeten Klümpchen müssen zerkleinert werden. Den Verdampfungsrückstand trocknet man dann bei etwas höherer Temperatur (ca. 110°), um die letzten Reste von

Säure zu vertreiben und um die Kieselsäure der fein zerriebenen Masse in eine wasserärmere, völlig unlösliche Verbindung überzuführen. Nach dem Erkalten befeuchtet man das Gemisch mit etwas Salzsäure und löst die Metallsalze durch Übergiessen mit heissem Wasser auf. Die ungelöst gebliebene Kieselsäure wird abfiltriert, mit heissem Wasser ausgewaschen, getrocknet und geglüht. Man überzeugt sich hierauf durch Abrauchen des weissen Pulvers mit reiner Flusssäure und Schwefelsäure, ob das Kieselsäureanhydrid (SiO_2) frei von Metallsalzen war; ev. ist deren Betrag abzuziehen.

2) Aufschliessung der Silikate durch Schmelzen mit Kalium-Natriumcarbonat.

1 T. Silikat wird, mit 4 T. Alkalicarbonat innig gemischt, im Platintiegel zuerst über der Bunsenflamme erhitzt und dann vor dem Gebläse geglüht, bis die Masse ruhig fliesst, ohne eine Gasentwicklung zu zeigen. Man lässt den bedeckten Tiegel etwas erkalten und taucht hierauf dessen Boden in kaltes Wasser. Die Schmelze erhält dadurch Risse und lässt sich später leicht von den Wänden des Tiegels ablösen. Man giebt diese in eine Porzellanschale, löst sie durch Zusatz von heissem Wasser und zersetzt, nach dem Bedecken der Schale, die Carbonate durch vorsichtigen Zusatz überschüssiger Salzsäure. Man verdampft hierauf zur Trockne und führt die Kieselsäure, wie unter 1) angegeben, in die unlösliche Form über.

Im Anschluss hieran sei noch die Aufschliessung der Silikate mit Flusssäure beschrieben, welche für die Bestimmung der Alkalimetalle in Silikaten nötig ist.

Die feingepulverte Substanz rührt man in einer Platinschale mit wenig Schwefelsäure an und fügt vorsichtig wachsende Mengen von chem. reiner Flusssäure hinzu. Hierauf verdampft man die Säure auf dem Wasserbade und wiederholt diese Behandlung noch ein- oder zweimal. Ist das Silikat auf diese Weise völlig zersetzt worden, so raucht man die letzten Reste von Flusssäure (aus den Fluoriden

stammend) durch Erwärmen mit etwas konz. Schwefelsäure ab. Der Rückstand muss nach dem Befeuchten mit Salzsäure klar in Wasser löslich sein, wenn nicht unlösliche Sulfate zugegen sind.

Kieselfluorwasserstoffsäure bildet ein schwer lösliches Kaliumsalz, welches zu ihrer gewichtsanalytischen Bestimmung dient.

10. *Mangan.*

Permanganate werden durch Erhitzen mit Salzsäure und Alkohol reduziert. Die Manganionen bestimmt man, wie bereits Seite 208 angegeben ist.

11. *Chrom.*

Chromat- und *Bichromatanionen* führt man für die analytischen Zwecke in Chromkationen über.

Man bewirkt diese Reduktion durch Erwärmen der Lösung mit Salzsäure und etwas Alkohol. Die Flüssigkeit soll nach beendeter Reaktion rein grün erscheinen. Der überschüssige Alkohol ist zu vertreiben, bevor man die Fällung des Chroms mit Ammoniak vornimmt.

Umrechnungsfaktor: 1,93495 für Kaliumbichromat,
2,55453 „ Kaliumchromat.

Trennung der einzelnen Metallgruppen.

Die Metalle werden für analytische Zwecke aus ihren Lösungen, zu Gruppen zusammengefasst, mittels gewisser Reagentien (Gruppenreagentien) gefällt, um sie dann getrennt weiter verarbeiten zu können. Bei dem Gang der vollständigen qualitativen Analyse von Metalllösungen wurden als Gruppenreagentien: Salzsäure, Schwefelwasserstoff, Ammoniak, Schwefelammonium, Ammoniumcarbonat verwandt, während die noch in Lösung verbliebenen Metalle (Mg, K, Na) durch besondere Reagentien einzeln aufzusuchen waren. Für die Zwecke der quantitativen Analyse

trennt man die Metalle nur in vier Gruppen, indem die Glieder der dritten und vierten zu einer einzigen, durch Schwefelammonium zu fällenden Gruppe vereint werden. Man kann aber die Metalle Eisen, Aluminium, Chrom aus einer Lösung mittels Ammoniak abscheiden, wenn diese frei von Zink, Mangan, Kobalt und Nickel ist.

Die Ausführung der einzelnen Gruppenfällungen ist bereits in dem Kapitel der quantitativen Bestimmungen der Metalle beschrieben worden. Es erübrigt nur hinzuzufügen, dass die jeweilig erhaltenen Filtrate nebst Waschwässer stets durch Abdampfen auf eine für die Fällung geeignete Konzentration gebracht werden müssen. Scheiden sich beim Einengen der Lösung noch geringe Mengen Niederschlag ab, so vereint man diese nach der Filtration mit der zugehörigen Gruppenfällung.

Trennungen innerhalb der einzelnen Metallgruppen.

Die Gruppen der Schwefelwasserstoff- und Schwefelammonium-Metalle sind so umfangreich, dass innerhalb derselben wieder eine Reihe von Metallen nach ihrem chemischen Verhalten zu einer Unterabteilung zusammengefasst werden müssen.

Man unterscheidet demnach:

die *Kupfer*gruppe mit: Cu, Hg, Pb, Bi, Cd;
die *Arsen*gruppe mit: As, Sb, Sn;
die *Erdmetalle* : Al, Cr;
die *Eisen*gruppe : Fe, Mn, Zn, Co, Ni.

Die Methoden der Trennung von Gemischen dieser Metallgruppen sind folgende:

Trennung der Kupfer- und Arsengruppe.

Das Gemisch der Sulfide wird mit Schwefelammonium erwärmt und nach genügendem Digerieren filtriert. Es wurden hierbei nur die Arsenmetalle gelöst, welche aber beim Ansäuern des Filtrates wieder gefällt werden.

Ist in dem Gemische Kupfersulfid vorhanden, so muss Kaliumsulfid zur Trennung benutzt werden, da Schwefelammonium kleine Mengen von Kupfer löst. Andererseits löst aber Kaliumsulfid auch Quecksilbersulfid, welches sich jedoch aus seiner Lösung durch Ammoniumchlorid frei von Arsenmetallen abscheiden lässt.

Die Kaliumsulfidlösung bereitet man durch Sättigen einer 15°/₀igen Kalilauge mit Schwefelwasserstoff und darauffolgendes Vermischen mit einem gleichen Volumen an Lauge. Nach mehrtägigem Stehen filtriert man die Flüssigkeit durch ein Asbestfilter.

Behufs Trennung übergiesst man den Sulfidniederschlag mit 20—25 ccm der alkalischen Sulfidlösung und verdünnt nach dem Anrühren mit Wasser auf 250—300 ccm. Die Sulfide werden dann in der Wärme digeriert, worauf man filtriert und gut auswäscht. In dem Filtrate wird das Quecksilber durch Erwärmen mit Ammoniumchloridlösung wieder als Sulfid gefällt.

Enthält der Sulfidniederschlag Zinnsulfür, so ist dem Ammonium- oder Kaliumsulfid reiner Schwefel zuzusetzen.

Trennung der Erdmetalle (einschliesslich des Eisens) *von den Metallen der Eisengruppe* (mit Ausnahme des Eisens).

Aluminium-, Chrom- und Ferriionen werden durch die in geschlämmtem (reinen) Baryumcarbonat vorhandenen Hydroxylionen als Hydrate gefällt, während die übrigen Metalle der Eisengruppe in Lösung bleiben, also durch Filtration von jenen und dem überschüssigen Carbonat getrennt werden können.

Die übrigen Kombinationen der Gruppengemische lassen sich stets durch Schwefelwasserstoff als Reagens trennen.

Die Schwefelammoniumfällung enthält bei Gegenwart von Phosphorsäure auch die Erdalkalimetalle als Phosphate beigemengt. In diesem Falle ist erst die Phosphorsäure aus der Lösung des gegebenen Niederschlages zu entfernen, ehe man die übrigen Gruppenreagentien anwenden darf.

Trennung der Schwefelammonium- und Erdalkalimetalle bei Gegenwart *von Phosphorsäure.*

Der durch Schwefelammonium erhaltene Niederschlag wird in verdünnter Salpetersäure gelöst, worauf man aus seiner Lösung die Phosphorsäure mittels Ammoniummolybdat fällt (siehe Seite 217). Das Filtrat des gut ausgewaschenen Phosphorsäureniederschlages wird mit Ammoniak neutralisiert, mit Schwefelammonium versetzt und einige Zeit auf dem Wasserbad erwärmt. Das zuerst ausgefällte Molybdänsulfid geht wieder in Lösung, während die Metalle der Eisengruppe als Sulfide, die Erdmetalle als Hydroxyde abgeschieden werden, in deren Filtrat man die Fällung mit Ammoniumcarbonat vornimmt.

Trennung und Bestimmung der einzelnen Metalle innerhalb einer Metallgruppe.

I. Silber und *Quecksilber* (einwertig).

Eine direkte Trennung beider ist nicht üblich. Man führt daher die Mercuro- in Mercuriionen über, indem man die Lösung mit Salpetersäure erwärmt, und fällt dann das *Silber* der Lösung

1) mit Chlorionen oder

2) als Cyansilber, indem man die neutralisierte Lösung mit Cyankalium versetzt, bis sich der zuerst gebildete Niederschlag wieder völlig gelöst hat. Nun fällt man das Cyansilber durch einen geringen Überschuss von Salpetersäure aus, erwärmt gelinde, filtriert hierauf durch ein gewogenes Filter und wägt nach dem Trocknen bei 100°.

Das *Quecksilber* wird als Sulfid bestimmt.

II. Die Metalle der Kupfergruppe ($Hg^{\cdot\cdot}$, Pb, Cu, Bi, Cd).

a) *Quecksilber.*

Quecksilber wird aus dem Gemisch der Metallsulfide mittels alkalischer Kaliumsulfidlösung ausgezogen und aus seiner Lösung wieder durch Ammoniumchlorid gefällt (siehe

Seite 223). Das Quecksilbersulfid ist durch Lösen in Säure und nochmaliges Ausfällen von anhaftendem Alkali zu befreien.

Die Gegenwart von Cadmiumsulfid stört diese Trennung insofern, als das Quecksilbersulfid teilweise von demselben in Form einer braunen Verbindung zurückgehalten wird.

b) *Blei.*

Blei fällt man aus salpetersaurer Lösung neben den übrigen Metallen durch Sulfationen. Es ist nur in diesem Falle an Stelle des Alkoholzusatzes ein Überschuss von Schwefelsäure zu wählen.

c) *Kupfer, Wismut und Cadmium.*

Die durch Alkali nahezu neutralisierte Lösung der Metalle wird mit Ammoniumchlorid versetzt und hierauf so lange mit Wasser verdünnt, bis ein weiterer Zusatz eine erneute Abscheidung von Wismutoxychlorid nicht mehr bewirkt. Man filtriert nun, wäscht mit schwach salzsaurem Wasser aus, trocknet den Niederschlag und schmilzt ihn (nebst Filterasche) im Porzellantiegel mit der vierfachen Menge Cyankalium. Das Salz wird mit Wasser aufgelöst und das Metallkorn nacheinander mit Wasser, Alkohol und Äther abgewaschen und zuletzt im Exsiccator über Schwefelsäure getrocknet.

Das *Wismut* wurde also in Form seines Oxychlorides (BiOCl) gefällt und nach dessen Reduktion als Metall gewogen.

In dem Filtrate des Wismutoxychlorides wird das *Kupfer* als Rhodanür abgeschieden. Zu diesem Zweck setzt man zu der Lösung so viel schweflige Säure-Lösung, bis die Flüssigkeit stark danach riecht, und fällt dann das Kupfer mit Rhodankalium als weisses Rhodanür. (Ist dieses dunkel gefärbt, so ist ein weiterer Zusatz von schwefliger Säure nötig.) Man filtriert nun, wäscht den Niederschlag mit heissem Wasser aus, trocknet ihn, glüht ihn im Rose'schen Tiegel mit Schwefel und bestimmt das Kupfer als Sulfür (Cu_2S).

Das Filtrat des Kupferniederschlages dient nach der Zerstörung des überschüssigen Rhodankaliums durch Salpetersäure für die *Cadmium*bestimmung.

Das Cadmium wird aus seiner Lösung als basisches Carbonat gefällt und als Oxyd gewogen.

III. Die Metalle der Arsengruppe (As, Sb, Sn).

Arsen, *Antimon*, *Zinn*.

Aus der Lösung der Metalle wird Arsen als Arsentrichlorid abdestilliert und massanalytisch oder als Trisulfid bestimmt. Zinn und Antimon werden hierauf aus der Destillationsflüssigkeit als Sulfide abgeschieden. Die Sulfide löst man in alkalischer Natriumsulfidlösung, fällt hierauf aus der Flüssigkeit Antimon elektrolytisch, während Zinn wieder als Sulfid abgeschieden und als Zinndioxyd (SnO_2) gewogen wird. Die Ausführung geschieht wie folgt:

Das Gemisch der Sulfide wird durch Erwärmen mit Salzsäure unter Zugabe von Kaliumchlorat oxydiert und gelöst. Man verdampft alsdann zur Trockne und spült den Rückstand mit konz. Salzsäure in einen Fraktionierkolben von 500—600 ccm Inhalt. Dieser steht einerseits mit einem Salzsäureapparat und andererseits für die Aufnahme und Absorption des Destillates mit einem Literkolben und einer Waschflasche als Vorlagen in Verbindung. Man reduziert nun zuerst das Arsen durch Eintragen von 25 gr Ferroammonsulfat ($FeSO_4 . (NH_4)_2SO_4 . 6H_2O$)



$$AsO_4''' + 2Fe^{\cdot\cdot} + 8H^{\cdot} = As^{\cdot\cdot\cdot} + 2Fe^{\cdot\cdot\cdot} + 4H_2O$$

und fügt noch konz. Salzsäure hinzu, bis das Volumen der Lösung ca. 150—200 ccm beträgt. In diese Flüssigkeit wird Salzsäuregas bis zur Sättigung und dann noch eine halbe Stunde länger eingeleitet. Alsdann destilliert man die Flüssigkeit bis auf einen Rückstand von 50 ccm ab. Die während der Destillation gut gekühlten Vorlagen enthalten Wasser (ca. 400—600 ccm). Das *Arsen* des Destillates kann als Sulfid oder nach dem Übersättigen mit Natriumbicarbonat titrimetrisch bestimmt werden.

Die im Kolben verbliebene Destillationsflüssigkeit wird mit der dreifachen Menge Wasser verdünnt und behufs Fällung von Zinn- und Antimonsulfid mit Schwefelwasserstoff gesättigt. Die Niederschläge werden abfiltriert, mit heissem Wasser ausgewaschen und hierauf durch Übergiessen mit Natriumsulfidlösung wieder aufgelöst. Die ablaufende Flüssigkeit und die Waschwässer des Filters sammelt man in einer tarierten, für die Elektrolyse dienenden Platinschale und fügt noch eine konzentrierte Lösung von 1—2 gr reinem Natronhydrat hinzu.

Die Elektrolyse wird mit einer Stromdichte von $N.D_{100} = 0,5$ A. bei 50—60° in 2 Stunden durchgeführt. Die anfangs lebhafte Gasentwicklung könnte durch Verspritzen der Lösung kleine Verluste bedingen; man spült daher das als Deckel dienende Uhrglas durch Hinabgleitenlassen einiger Tropfen Wasser ab. Nach beendigter Abscheidung (eine Tüpfelprobe mit Salzsäure versetzt, erscheine auf schwarzer Unterlage gelb, nicht rötlich) des *Antimons* wird ohne Stromunterbrechung ausgewaschen, aus der Lösung und den Waschwässern das *Zinn* als Sulfid abgeschieden und als Dioxyd (SnO_2) nach dem Glühen des Sulfides gewogen.

IV. Die Erdmetalle.

a) *Chrom und Aluminium.*

1) Die neutrale Lösung der Metalle wird mit Natriumacetat versetzt und in der Wärme durch Zugabe von Bromwasser oxydiert. Die Chromionen gehen hierdurch in Chromatanionen über. Ist die Lösung rein gelb geworden, so verjagt man das überschüssige Brom und vervollständigt die teilweise schon eingetretene Fällung des *Aluminiums* durch Zusatz von Ammoniak. Das *Chrom* wird nach Reduktion der Chromatlösung als Hydroxyd gefällt und ebenso wie das Aluminium als Oxyd bestimmt.

2) Das Gemisch der Hydrate wird mit 2 T. Salpeter und 4 T. Soda geschmolzen. Die Lösung der Schmelze ist mit Salzsäure und Kaliumchlorat zu oxydieren, um das

bei der Schmelze entstandene Nitrit zu zerstören. Hierauf dampft man die Flüssigkeit ein, nimmt wieder in Wasser auf und trennt wie unter 1) angegeben.

b) *Chrom und Eisen.*

Die Metalle werden in gleicher Weise getrennt.

c) *Aluminium und Eisen.*

1) Die Lösung der Metalle wird allmählich in eine nicht zu verdünnte, kochende Kalilauge eingetragen. Es scheidet sich dann nur Eisenhydroxyd ab; hatte man einen Teil der Ferriionen durch etwas schweflige Säure oder Natriumsulfitlösung reduziert, so fällt ein schwarzer, körniger Niederschlag von Ferriferrohydroxyd, welcher gut zu filtrieren ist. Nach dem Auswaschen ist dieser in Salzsäure zu lösen und die Fällung des *Eisens* nochmals, und zwar mit Ammoniak, vorzunehmen. In dem Filtrate wird *Aluminium* nach dem Ansäuern der Lösung gleichfalls mit Ammoniak abgeschieden.

2) Die zu untersuchende Lösung wird in zwei gleiche Anteile geteilt und in dem einen die Summe der Metalloxyde und in dem andern das Eisen massanalytisch bestimmt.

V. Die Metalle der Eisengruppe.

Das Gemisch der Metallsulfide wird mit verdünnter Salzsäure digeriert; letztere löst nur die Sulfide des Eisens, Mangans und Zinks.

a) *Eisen, Mangan und Zink.*

Die Lösung, welche das gesamte Eisen als Ferriionen enthalten muss, wird tropfenweise mit Sodalösung versetzt, bis gerade ein geringer Niederschlag auch beim Umschütteln der Flüssigkeit bestehen bleibt. Hierauf bringt man den Niederschlag durch einige Tropfen verdünnter Salzsäure in Lösung und fügt nun Natriumacetat bis zur Rotfärbung der Lösung und dann noch etwas Essigsäure hinzu. Beim Aufkochen der Lösung (in 500 ccm seien nicht mehr als 1 gr Eisen gelöst) scheidet sich basisches Eisenacetat ab, welches nach dem Absitzen heiss abfiltriert und gut aus-

gewaschen wird. Der Niederschlag wird nochmals in Salzsäure gelöst und mit Ammoniak ausgefällt, um das *Eisen* als alkalifreies Oxyd zur Wägung zu bringen. Man kann die zweite Fällung vermeiden, wenn durch genaues Neutralisieren nur die gerade nötige Menge Natriumacetat (1 gr Salz auf 1 gr Eisen) oder Ammonacetat verwendet wird

Im Filtrate des Eisenniederschlages (oder der eingeengten Lösung beider Filtrate) fällt man das *Zink* durch Schwefelwasserstoff bei Gegenwart von Essigsäure. Sollte das abgeschiedene Zinksulfid nicht rein weiss sein, so erwärmt man die Flüssigkeit unter Zusatz einiger Tropfen Essigsäure, um das mit niedergerissene Mangansulfid wieder zu lösen.

Das neutralisierte Filtrat des Zinkniederschlages wird mit Schwefelammonium gefällt. Das abgeschiedene *Mangan*sulfid ist nach dem Filtrieren und Trocknen mit Schwefel im Wasserstoffstrom zu glühen.

Das Mangan kann auch aus dem Filtrate des Eisenniederschlages als Superoxydhydrat abgeschieden werden. Letzteres erhält man direkt alkalifrei nach folgendem Verfahren:

Die schwach essigsaure Lösung (auf 0,1 gr Mangan rechne man 500 ccm Wasser) wird in einem Kolben, welcher zu zwei Drittel gefüllt ist, mit Brom versetzt, bis diese nach dem Umschütteln rot gefärbt ist und einige Tropfen ungelöstes Brom enthält. Man lässt dann unter kräftigem Umschwenken der Flüssigkeit möglichst schnell in dünnem Strahle höchst konzentriertes Ammoniak in nicht zu grossem Überschusse hinzufliessen. Unter starkem Aufschäumen infolge von Stickstoffentwicklung scheidet sich das Superoxyd ab, welches man nach dem Aufkochen der Flüssigkeit abfiltriert und durch Glühen in die beständige Verbindung Mn_3O_4 überführt.

b) *Kobalt und Nickel.*

Der Kobalt-Nickelsulfidniederschlag wird in Königs-

wasser gelöst und dann letzteres durch Verdampfen mit Schwefelsäure vertrieben. Den Rückstand nimmt man in Wasser auf, so, dass pro 0,2—0,3 gr met. Nickel ca. 100 ccm Lösung gerechnet sind. Nach Zusatz von 5—10 gr Ammonsulfat und später von 25—30 ccm konz. Ammoniaklösung wird bei einer Temperatur von 50—60° mit einer Stromdichte von $N.D_{100} = 1,5$ A. während 1—2 Stunden elektrolysiert. Nach beendigter Elektrolyse (Tüpfelprobe mit Schwefelammonium) wäscht man ohne Stromunterbrechung aus, trocknet und wägt die Elektrode.

Auf diese Weise wird die Summe von Kobalt und Nickel bestimmt; stellt man nun den Gehalt an einem der Metalle fest, so ergiebt sich die Menge des anderen aus der Differenz.

Für die Trennung der Metalle dient eine zweite Probe der Lösung. Man füllt daher die ursprüngliche Lösung im Messkolben auf ein bestimmtes Volumen auf und teilt sie alsdann.

1) Bestimmung des *Kobalts* in dem Metallgemisch.

Sind in dem Metallgemisch geringe Mengen Kobalt neben relativ viel Nickel, so fällt man das erstere aus der Lösung der Metalle mit Nitroso-β-naphtol als Kobaltinitroso-β-naphtol, $(C_{10}H_6ONO)_3Co$.

Man erwärmt zu diesem Zwecke die Lösung der Sulfate mit einigen Kubikcentimetern Salzsäure und fügt eine genügende Menge einer heissen Lösung von Nitroso-β-naphtol in 50%iger Essigsäure hinzu. Nach dem Erkalten prüft man, ob die Fällung vollständig war, und lässt das Gemisch noch einige Stunden stehen. Hierauf wird der Niederschlag abfiltriert, zuerst mit kalter, dann mit warmer, ca. 12%iger Salzsäure und zuletzt mit (wenig) heissem Wasser ausgewaschen. Nach dem Trocknen faltet man das Filter nebst Niederschlag und etwas aschefreier Oxalsäure zusammen, verascht es vorsichtig in einem Rose'schen Tiegel und glüht den Rückstand zuerst im Sauerstoff- und

dann im Wasserstoffstrom, um ihn frei von Kohle vollständig zu metallischem Kobalt zu reduzieren.

2) Bestimmung des *Nickels* in dem Metallgemisch.

Kobalt und Nickel werden aus ihrer Lösung durch Brom in Gegenwart von Alkalilauge als Superoxyde (Ni_2O_3, Co_2O_3) gefällt. Wurden aber die Metalle vorher in ihre Cyanverbindungen verwandelt, letztere durch einen Überschuss an Alkalicyanid wieder gelöst und dadurch gleichzeitig in komplexe Ionen (Anionen) übergeführt, so wird nur noch das Nickel bei obiger Reaktion ausgefällt. Die Oxydation mit Bromwasser verwandelt die vierwertigen Kobaltocyanionen, $Co(CN)_6''''$, in dreiwertige Kobalticyanionen $Co(CN)_6'''$, ein Vorgang, welcher den Umsetzungen der Ferrocyanverbindungen ähnlich ist. Die aus den Nickelkationen entstandenen zweiwertigen Anionen $Ni(CN)_4''$ werden bei der Reaktion unter Abscheidung von Nickelsuperoxyd, Ni_2O_3, zersetzt.

Zur Ausführung der Trennung wird die stark alkalisch gemachte Lösung der Metalle mit frisch bereiteter, 5—10%-iger (reiner) Cyankaliumlösung versetzt, bis der vorhandene Niederschlag gelöst ist und daraufhin ein genügender Überschuss abgemessen werden kann. Durch einfaches Kochen der Lösung beginnt bereits die Reaktion, welche durch tropfenweises Eintragen von Bromwasser vervollständigt wird. Die Flüssigkeit ist während der Oxydation beständig alkalisch zu halten. Das abgeschiedene schwarze Nickelsuperoxyd wird abfiltriert, ausgewaschen, getrocknet und durch Glühen im Wasserstoffstrom zu metallischem Nickel reduziert.

VI. Die Erdalkalimetalle (Ba, Sr, Ca).

a) *Baryum, Strontium und Calcium.*

Der Carbonatniederschlag wird in einem Erlenmeyer-Kolben in möglichst wenig Salpetersäure gelöst, die Lösung zur Trockne verdampft und der Rückstand im Luft- oder Sandbad vollständig getrocknet. Man digeriert nun das

Salzgemisch mit 15 ccm einer Mischung gleicher Volumina von Alkohol und Äther während 12 Stunden (im verschlossenen Kolben). Dann filtriert man ab und wäscht mit Ätheralkohol aus, bis das Filtrat ohne Rückstand verdampft. In dem Filtrate wird nach weiterem Zusatz von Alkohol das *Calcium* durch überschüssige Schwefelsäure gefällt. Nach 12-stündigem Stehen wird das Calciumsulfat abfiltriert, mit Alkohol gewaschen, getrocknet, schwach geglüht und als solches gewogen.

Der Filterrückstand von Baryum- und Strontiumnitrat ist in Wasser zu lösen und die Lösung zur Trennung der Metalle mit Ammoniumchromat zu fällen. Die Metalle selbst werden dann als Chromat ($BaCrO_4$) bezw. Sulfat ($SrSO_4$) bestimmt.

b) *Baryum und Strontium.*

Die Lösung der Nitrate (ca. 300 ccm) wird nach Zusatz einiger Tropfen Essigsäure in der Wärme mit einer neutralen (nicht alkalisch reagierenden) 10%igen Ammoniumchromatlösung gefällt. Nach einstündigem Warten wäscht man das Baryumchromat zuerst durch Dekantieren und dann auf dem Filter mit einer stark verdünnten Ammoniumchromatlösung aus, bis in einer Probe des Filtrates mit Ammoniak und Ammoniumcarbonat kein Niederschlag mehr entsteht. Hierauf wäscht man mit heissem Wasser bis zum Verschwinden der Chromatreaktion (mit Silbernitrat) aus.

Der Niederschlag wird zur Entfernung der letzten Spuren von Strontium nochmals in wenig warmer Salpetersäure gelöst, nachdem er vom Filter in die bereits verwendete Schale zurückgespritzt wurde. Man verdünnt hierauf auf ca. 200 ccm, fügt in der Wärme allmählich 5 ccm einer 30%igen Ammonacetatlösung und dann noch Ammoniumchromatlösung hinzu, bis der Geruch nach Essigsäure verschwunden ist. Nach einer Stunde wird das Baryumchromat abfiltriert, mit kaltem Wasser ausgewaschen,

getrocknet, unter Luftzutritt schwach geglüht und so das *Baryum* als Chromat ($BaCrO_4$) gewogen und bestimmt.

Die beiden strontiumhaltigen Filtrate werden nach Zusatz von etwas Salpetersäure eingeengt und heiss mit Ammoniak und Ammoniumcarbonat gefällt. Das Carbonat ist in Salzsäure zu lösen und hierauf das *Strontium* durch Schwefelsäure als Sulfat (ähnlich dem Blei, siehe Seite 201) zu fällen.

c) *Baryum und Calcium.*

Die Trennung wird in gleicher Weise wie bei Baryum und Strontium ausgeführt. Calcium ist dann als Oxalat zu fällen und als Oxyd zu bestimmen.

VII. Die Alkalimetalle (K, Na).

Kalium und Natrium.

Die Alkalichloride werden mittels Platinchlorwasserstoffsäure getrennt (siehe Seite 211). Das *Kalium* gelangt hierbei als Kaliumchloroplatinat zur Wägung, während das *Natrium* indirekt aus der Summe der Alkalichloride berechnet oder nach Zersetzung des Natriumchloroplatinates (der Rückstand der alkoholischen Lösung wird geglüht) als Natriumchlorid mit Wasser ausgezogen, eingedampft und direkt gewogen wird.

VIII. Magnesium und die Alkalimetalle.

Magnesium wird von den Alkalimetallen in Form seines Hydroxydes oder Oxydes abgetrennt, worauf die Alkalien, wie oben angegeben, zu bestimmen sind.

1) Fällung von Magnesium als Hydroxyd.

Die von Ammonsalzen freie Lösung wird in der Siedehitze mit Barytwasser gefällt, hierauf filtriert, der Niederschlag ($Mg(OH)_2$, $BaCO_3$, ev. $BaSO_4$) mit heissem Wasser ausgewaschen und das Hydrat aus ihm mit verdünnter Schwefelsäure ausgezogen. Das Magnesium fällt man alsdann als Phosphat (siehe Seite 211).

2) Überführung des Magnesiums in sein Oxyd.

Die nahezu verdampfte Lösung der Chloride (nur solche

dürfen zugegen sein) rührt man mit reinem Quecksilberoxyd an, verdampft den Rest des Wassers und glüht vorsichtig im Tiegel bis zur vollständigen Verflüchtigung der Quecksilberverbindungen. Nach dem Erkalten laugt man die Alkalisalze mit Wasser aus, filtriert sie von dem Magnesiumoxyd ab und führt letzteres in das Phosphat über.

Trennung und quantitative Bestimmung der Nichtmetalle und Anionenbildner.

1. *Die Halogene.*

Chlor, Brom und Jod.

Aus dem Gemische der Ionen wird Jod durch salpetrige Säure abgeschieden und volumetrisch bestimmt. Die Chlor- und Bromionen werden durch Silberionen gefällt, das Gewicht des Niederschlages in seiner ursprünglichen Zusammensetzung und nach der vollständigen Umwandlung in Chlorsilber geben die für eine indirekte Berechnung nötigen Zahlen. Die Ausführung geschieht wie folgt:

Die Lösung (für 0,2—0,3 gr Jod ca. 200 ccm) wird in einer Flasche mit gut eingeschliffenem Stöpsel nach Zusatz von 20 ccm Schwefelkohlenstoff, etwas verdünnter Schwefelsäure und 10 Tropfen einer mit salpetriger Säure gesättigten (konz.) Schwefelsäure gut durchgeschüttelt. Ist die Abscheidung des Jods vollständig, so giesst man die überstehende wässerige Lösung ab und wäscht den Schwefelkohlenstoff durch öfteres Ausschütteln mit Wasser. Zuletzt bringt man ihn auf ein Filter und wäscht nochmals aus. Die gesamten Wässer werden nochmals mit Schwefelkohlenstoff geschüttelt, letzterer dann abgetrennt, mit dem übrigen vereint und das in ihm gelöste *Jod* volumetrisch bestimmt.

In den Wässern fällt man Chlor und Brom mit Silberlösung. Der Niederschlag wird nach dem Filtrieren möglichst vollständig vom Filter gelöst und letzteres mit heisser

Ammoniaklösung ausgewaschen. Die Ammoniaklösung wird in dem für die Wägung dienenden Porzellantiegel verdampft und der Rückstand mit dem übrigen Silberniederschlag zusammen geschmolzen und gewogen. Ein bestimmter Teil der Silbersalze ist hierauf in einer gewogenen Kugelröhre zu schmelzen und durch Überleiten von Chlor (bis zur Gewichtskonstanz) vollständig in Chlorsilber überzuführen.

Der Gewichtsverlust der Silbersalze wird nach folgender Proportion auf *Brom* umgerechnet:

Br—Cl : Br = Gewichtsverlust: gesuchter Brommenge.

Nach Abzug der dem Brom entsprechenden Menge Bromsilber von der Summe der Silbersalze lässt sich das *Chlor* berechnen.

b) *Chlor und Jod.*

In einem gemessenen Teile der Lösung fällt man das Jod nach dem Ansäuern mit etwas Salzsäure durch Palladiumchlorürlösung. Der schwarzbraune, flockige Niederschlag von Palladiumjodür (PdJ_2) wird auf einem bei 100° getrockneten Filter abfiltriert, mit warmem Wasser ausgewaschen, getrocknet und gewogen.

Ein gleiches Volumen der Lösung dient für die Bestimmung der Summe der Halogene.

Soll die Fällung von Jod und Chlor in ein und derselben Lösung vorgenommen werden, so fällt man das Jod mit Palladiumnitratlösung, scheidet im Filtrate des Niederschlages das überschüssige Palladium mit Schwefelwasserstoff ab, zerstört den Überschuss des letzteren durch Ferrosulfatlösung und bestimmt nun in der klar filtrierten Flüssigkeit das Chlor.

2. *Schwefel.*

Sulfat- und Chlorionen.

Die Chlorionen der Lösung werden mit Silberionen, hierauf die Sulfationen mit Baryumionen gefällt.

Sulfat- und Phosphationen.

Die Sulfationen werden in Gegenwart von H·-Ionen als Baryumsulfat zuerst abgeschieden; im Filtrat fällt man das überschüssige Baryum und bestimmt alsdann die Phosphorsäure wie üblich.

3. *Silicium.*

a) *Kieselsäure und Fluorwasserstoffsäure.*

Die übliche Methode der Kieselsäurebestimmung würde bei fluorhaltigen Silikaten zu geringe Werte liefern, da sich ein Teil des Siliciums als Fluorsilicium, SiF_4, der Wägung entzieht. Man verfährt daher in folgender Weise:

Das Silikat wird mit der vierfachen Menge Natriumkaliumcarbonat geschmolzen. Die Schmelze wird zuerst mit Wasser und dann mit einer verdünnten Lösung von Ammoniumcarbonat ausgekocht. Nach dem Filtrieren erhitzt man die Lösungen mit Ammoniumcarbonat, wodurch der grösste Teil der Kieselsäure und ev. Thonerdehydrat (aus dem Aluminat) gefällt wird. Letztere werden abfiltriert, mit Ammoniumcarbonatlösung ausgewaschen und die Flüssigkeit mit einer Lösung von Zinkoxyd in Ammoniak verdampft, bis sie nicht mehr nach Ammoniak riecht. Der entstandene Niederschlag (Zinksilikat und Zinkhydroxyd) wird, mit den beiden anderen vereint, durch Salzsäure zersetzt, um nun die *Kieselsäure* in üblicher Weise zu bestimmen.

Die Filtrate dienen zur Bestimmung der *Fluorwasserstoffsäure* als Fluorcalcium.

b) *Kieselsäure und Phosphorsäure.*

Die in gewohnter Weise abgeschiedene Kieselsäure wird vor dem Trocknen mit Ammoniaklösung digeriert, wodurch kleine, von der Kieselsäure zurückgehaltene Mengen Phosphorsäure gelöst werden. Die ammoniakalische Lösung verdampft man mit Salzsäure, den Rückstand zieht man mit Salpetersäure aus, um hierauf in den vereinten Filtraten

die *Phosphorsäure* zu bestimmen und die Filterrückstände als *Kieselsäure* zur Wägung zu bringen.

Weitere Methoden der Trennung von Säuren lassen sich leicht aus den bei der Gewichts- und Massanalyse gegebenen Vorschriften zusammenstellen.

Elementar-Analyse organischer Verbindungen.

1. *Bestimmung von Kohlenstoff und Wasserstoff.*

Die Bestimmung dieser beiden Elemente in organischen Verbindungen erfolgt stets gleichzeitig und zwar gewichtsanalytisch in Form von Kohlensäure und Wasser. Die vollständige Verbrennung oder Oxydation der Substanzen wird durch glühendes Kupferoxyd, Bleichromat oder heissen Sauerstoff in Gegenwart von Platin- oder Kupferoxydasbest bewirkt. Die Verbrennungsprodukte sind durch besondere Absorptionsmittel: Chlorcalcium, konz. Schwefelsäure, Natronkalk oder Kalilauge festzuhalten und durch deren Gewichtszunahme zu bestimmen.

Die Vorrichtungen für die Elementaranalyse seien hier nur im Prinzip beschrieben, da sie, mit kleinen und kleinsten Abänderungen in grosser Zahl angefertigt, doch nur einem bestimmten Zweck dienen sollen.

Die Oxydation der Substanz wird in einer Röhre aus schwer schmelzbarem Glas von 12—14 mm Durchmesser, 2—3 mm Wandstärke und 90—100 cm Länge ausgeführt. Diese ist einerseits mit den Absorptions-Apparaten, andererseits mit einem Gasometer in Verbindung gesetzt, wenn die Verbrennungsprodukte während des Oxydationsprozesses beständig durch langsames Einleiten von kohlensäurefreiem, trockenen Gas nach den Absorptionsröhren getrieben werden sollen. Der Gasstrom wird mittels eines zwischengeschalteten Waschapparates durch konz. Kalilauge, konz. Schwefelsäure, Kaliumhydroxyd und Chlorcalcium, in fester

Form, gereinigt. Ein Gabelrohr ermöglicht es, durch den Apparat je nach dem Bedarf Luft oder Sauerstoff zu leiten.

Wird hingegen erst nach der Verbrennung Sauerstoff zugeleitet, so ist die Verbrennungsröhre an einer Seite in eine Spitze auszuziehen und in Bajonettform aufzubiegen. Während der Verbrennung ist das Rohr einseitig geschlossen und erst später wird der äusserste Teil der Spitze abgefeilt und die Verbindung mit dem Gasometer sofort hergestellt.

Die *Substanz* selbst, welche zur Verbrennung gelangt, muss allen den Anforderungen an Reinheit und Einheitlichkeit entsprechen, die für eine Konstitutionsanalyse geboten sind. Feste Substanzen werden für die Verbrennungen im offenen Rohre in kleinen Porzellanschiffchen abgewogen. Der Rückstand metallischer Verbindungen kann in ihnen zurückgewogen werden, wenn diese nicht mit gepulvertem Kupferoxyd oder Bleichromat gemischt werden mussten, um die Kohlensäure des zurückgebliebenen Carbonates auszutreiben. Flüssigkeiten wiegt man in dünnen Glaskügelchen, welche ein feines Ansatzrohr tragen, ab. Die Kügelchen taucht man nach mässigem Erwärmen in die Substanzprobe, worauf man beim Abkühlen die nötige Menge Flüssigkeit aufsaugen lässt. Ist die Substanz flüchtig, so schmilzt man das Ansatzrohr zu. Nach dem Wägen legt man das Kügelchen in das Porzellanschiffchen, bricht die Spitze ab (anfeilen!) und führt es sogleich in die Verbrennungsröhre ein.

In den Bajonettröhren wird die Substanz direkt mit dem Kupferoxyd gemischt. Man trägt in die getrocknete Röhre zuerst gekörntes und dann gepulvertes Kupferoxyd (jedes bilde eine ca. 6 cm lange Schicht) ein und schüttet darauf die nötige Substanzmenge. Von letzterer wurde eine grössere Probe in einem Wägegläschen mit angesetztem Glasstab abgewogen; der vorsichtig ausgeleerte Anteil wird durch Zurückwiegen des Gläschens bestimmt. Auf die

Substanz schichtet man nochmals gepulvertes Kupferoxyd (ca. 3 cm lange Schicht), mischt mit einem korkzieherförmig gewundenen Kupferdraht durch und stäubt letzteren durch Nachschütten von gekörntem Kupferoxyd, mit welchem man die Röhre nahezu auffüllt, ab.

Die Substanz konnte auch direkt mit Kupferoxyd verrieben eingetragen werden. Flüssigkeiten wiegt man in Glaskügelchen ab und füllt wie bereits angegeben die Röhre auf.

Die Substanzmenge betrage 0,2—0,3 gr.

Die eigentliche *Verbrennung* fordert folgende Vorbereitungen:

Die Verbrennungsröhren, welche in einer mit Asbest oder Magnesia ausgekleideten Schiene im Verbrennungsofen liegen, werden zuerst getrocknet.

Bei offenen Röhren wird das Trocknen gleichzeitig mit dem Ausglühen des Kupferoxydes vorgenommen. Man füllt zu diesem Zwecke ein Rohr mit körnigem Kupferoxyd in einer Länge von 40—50 cm auf und schliesst diese Schicht mit Asbest oder Kupferdrahtstöpseln ab. In den leeren Teil der Röhre ist eine mit Öse versehene Spirale aus Kupferdraht eingeschoben. Bei der später vorzunehmenden Verbrennung befindet sich das Schiffchen zwischen der festen und beweglichen Kupferoxydschicht. Das Ausglühen wird im Sauerstoffstrom vorgenommen. Das ca. 3 cm hervorragende Ende der Röhre ist während dieser Zeit mit einem Chlorcalciumrohr abgeschlossen. Nach einem halbstündigen, schwachen Glühen löscht man die Flammen unter dem leeren Teil der Röhre aus und deckt den Ofen an dieser Stelle behufs entsprechender Abkühlung auf. Die Röhre ist nun nach Anschluss der Absorptions-Apparate zum Einführen und Verbrennen der Substanz bereit.

Das Trocknen der Bajonettröhren erfolgt durch Erwärmen unter gleichzeitigem Durchleiten von trockner Luft.

Diese tritt durch die feine Öffnung des Bajonettes ein und verlässt andererseits die Röhre durch einen Chlorcalciumabschluss. Ist alle Feuchtigkeit vertrieben, so schmilzt man die Öffnung des Bajonettes zu und lässt erkalten. Inzwischen wurde das für die Füllung dienende Kupferoxyd in einer Kupferschale vor dem Gebläse geglüht und noch warm in einen starken Rundkolben gefüllt, welcher dann ein Chlorcalciumrohr trägt. Nach dem Erkalten wird die Röhre, wie früher angegeben, gefüllt und mit den Absorptions-Apparaten verbunden.

Diese vorbereitenden Arbeiten des Trocknens und Ausglühens fallen hinweg, wenn vorher bereits eine Verbrennung ausgeführt wurde.

Die eigentliche Verbrennung leitet man dadurch ein, dass man den leeren Teil der Röhre allmählich anwärmt, ohne jedoch das Schiffchen direkt zu erhitzen. Es soll dies ein langsames Abdestillieren der Substanz in das Kupferoxyd und ein Verbreiten auf einer grösseren Fläche bezwecken. Man hält daher die ersten Centimeter der Kupferoxydschicht auf mässiger Temperatur und lässt in dem anderen Teil die Hitze bis zum Glühen ansteigen. Im Bajonettrohr ist für schwerflüchtige und -verbrennbare Substanzen durch die Art der Füllung bereits ein vorteilhafteres Mischen gegeben. Explosive Körper sind auf eine möglichst grosse Menge des Oxydes zu verteilen oder im Vacuum zu verbrennen.

Das Erhitzen der Substanz und der substanzhaltigen Kupferoxydschicht ist je nach dem Aufsteigen der Gasblasen im Kaliapparat zu leiten. Leicht flüchtige Körper müssen äusserst langsam verbrannt werden. Glüht schliesslich das Rohr in seiner ganzen Länge, so leitet man an Stelle der Luft nun Sauerstoff ein, um die Verbrennung sicher zu beenden und um reduziertes Kupferoxyd wieder zu oxydieren. Entweicht aus dem letzten Absorptionsrohr reiner Sauerstoff und ist die Sicherheit einer vollständigen

Verdrängung der Verbrennungsgase gegeben, so kann man ev. wieder Luft hindurch leiten, damit die Absorptionsröhren beim späteren Wägen mit Luft gefüllt sind. Nach beendigter Verbrennung werden die Absorptions-Apparate abgenommen und verschlossen. Das Verbrennungsrohr erhält wieder einen Chlorcalciumabschluss.

Die Verbrennung im Bajonettrohr wird in gleicher Weise geleitet. Beginnt die Lauge im Kaliapparat in die grössere Kugel zurückzusteigen, dann schiebt man über die Spitze des Bajonettes einen Kautschukschlauch und zerbricht die Spitze innerhalb desselben durch einen Druck mit einer Flachzange. Durch die so geschaffene Öffnung lässt man dann einen Strom von Sauerstoff und Luft eintreten, um die noch in der Röhre befindliche Kohlensäure zu verdrängen.

Ist die zu untersuchende Substanz schwer verbrennlich, so wendet man ein kräftigeres Oxydationsmittel, Bleichromat, an. Das Bleichromat wird vor seiner Verwendung in eisernen Tiegeln geglüht und nach dem Erkalten genau wie das Kupferoxyd zum Füllen der Röhre und zum Verbrennen der Substanz benutzt. Dem Bleichromat kann man auch geringe Mengen geschmolzenen Kaliumbichromates (1 : 10) beimischen. Die Verbrennungen werden im Bajonettrohr ausgeführt, da die Rohre meist nur einmal verwendet werden können und diese Art des Arbeitens ein besseres Mischen des Oxydationsmittels mit der Substanz ermöglicht. Das Bleichromat schmilzt bei höherer Temperatur, haftet dann fest an der Glaswand und bedingt dadurch beim Erkalten ein Zerspringen der Röhre. Man darf daher nicht zu hoch erhitzen.

Die Verbrennungen mit heissem Sauerstoff werden völlig analog denjenigen mit Kupferoxyd im offenen Rohr ausgeführt. An Stelle der Kupferoxydschicht wird hier eine solche von Platin- oder Kupferoxydasbest vorgelegt.

Diese braucht nur 20—25 cm Länge zu haben; die Verbrennungsöfen sind daher viel kürzer gebaut.

Enthält die Substanz ausser Kohlenstoff und Wasserstoff noch Stickstoff, Halogene oder Schwefel, so sind geeignete Vorkehrungen zu treffen.

Konnten sich bei der Verbrennung Stickoxyde gebildet haben, dann wird man diese durch eine in das Ende der Röhre eingeschobene Spirale aus Kupferdraht reduzieren. Die Kupferspirale ist vor ihrem Gebrauche auszuglühen und heiss in ein etwas Methylalkohol enthaltendes Reagensrohr zu stecken. Man verschliesst das Rohr, um Oxydation zu vermeiden, und trocknet später die Spirale im Luftbade bei 150—180°. Die Kupferspirale wird nun zur Hälfte durch Glühen im Gebläse wieder oxydiert, ev. wendet man je eine oxydierte und reduzierte Kupferspirale an. Hierauf schiebt man sie so in die Röhre, dass der oxydierte Teil gegen die Absorptions-Apparate hin zu liegen kommt. Dieses Kupferoxyd soll den Wasserstoff oxydieren, welcher etwa durch Einwirkung des glühenden Kupfers auf Wasser entsteht.

Bei den Verbrennungen halogenhaltiger Substanzen legt man eine Spirale aus Silberblech oder -draht vor. Schwefelhaltige Verbindungen werden mit Bleichromat verbrannt.

Die *Absorptions-Apparate*, welche zur Aufnahme der bei Verbrennungen gebildeten Mengen von Wasser und Kohlensäure dienen, sind im wesentlichen folgende:

Ein U-Rohr dient zur Kondensation und Absorption von Wasser; es ist mit gekörntem Chlorcalcium (jeder Gehalt an Calciumhydroxyd musste vorher durch Überleiten von Kohlensäure aus ihm entfernt werden) oder Asbest-Schwefelsäure oder teils mit Phosphorsäure, teils mit Schwefelsäure gefüllt.

Die Kohlensäure wird in einem sogenannten Kaliapparat durch eine konzentrierte Kalilauge (1 : 5) gebunden.

Der Apparat besteht aus fünf Kugeln, welche durch Röhren miteinander in Verbindung stehen. Bei vertikaler Stellung des grössten Kugelrohres sollen die beiden unteren Kugeln vollständig, die dritte hingegen nur teilweise mit Lauge gefüllt sein. An den Kaliapparat ist ein kleines mit Ätzkalistückchen zu füllendes Röhrchen (Kaliröhrchen) angesetzt, um entweichende Wasserdämpfe oder nicht absorbierte Kohlensäure zu binden.

An Stelle des Kaliapparates können auch mit Natronkalk gefüllte U-Röhren verwendet werden. Über die Natronkalkfüllung ist in beiden Schenkeln der Röhre etwas gekörntes Chlorcalcium und darüber ein Glaswollbäuschchen geschichtet. Als Kontrolle für den Verlauf der Verbrennung dient in diesem Falle die durch Neutralisation bedingte Erwärmung der Röhren.

Vor und nach der Verbrennung werden die sonst mit Gummihütchen oder verschlossenen Schlauchstücken versehenen Absorptions-Apparate nach dem Temperaturausgleich gewogen.

Umrechnungsfaktor für CO_2 : 0,27273
H_2O : 0,11190.

2. *Bestimmung von Stickstoff.*

a) Gasometrische Bestimmung.

Die Verbrennung stickstoffhaltiger Verbindungen wird in der bereits früher angegebenen Weise mit Kupferoxyd vorgenommen, nur muss die Röhre vor Beginn derselben vollständig mit Kohlensäure gefüllt sein. Der Kupferoxydschicht ist eine 20 cm lange Kupferspirale (zur Hälfte oxydiert) vorgelegt.

Die dauernde Füllung der Röhre mit Kohlensäure wird bei offenen Röhren durch eine, mittels T-Rohr angeschlossene und mit Magnesit gefüllte, zweite Röhre geliefert. In dieser wird eine 15 cm lange Magnesitschicht je nach dem Bedarf an Kohlensäure erhitzt. Eine konstante Gas-

entwicklung wird durch den Wasserverschluss des T-Rohres eingestellt.

Bajonettröhren werden unter gleicher Stromregulierung direkt mit einem Kipp'schen Apparat verbunden.

Der bei der Verbrennung freiwerdende Stickstoff wird durch ein kurzes Rohr nach einem mit Kalilauge gefüllten Eudiometer, welches in einer Glasschale steht, geleitet und dort aufgefangen. Die Art der Stickstoffentwicklung giebt ein Mass für den Verlauf der Verbrennung und das Einleiten der Kohlensäure.

Die Verbrennung kann erst begonnen werden, wenn man sich überzeugt hat, dass die entweichenden Gase in einem Probecylinder dauernd vollständig absorbiert werden, d. h. frei von Luft sind. Die Verbrennung selbst ist thunlichst langsam auszuführen; sie ist beendet, sobald der Kohlensäurestrom den Stickstoff völlig verdrängt hat, eine Veränderung des Gasvolumens also nicht mehr stattfindet.

Behufs Ablesung des Volumens bringt man das Eudiometer (mit dem Daumen verschlossen) in einen grösseren, mit Wasser gefüllten Standcylinder. Nach völligem Temperaturausgleich wird das Volumen, die Temperatur und der Barometerstand abgelesen und aufgeschrieben.

Der Stickstoff kann auch in einem Zulkowsky'schen Apparat aufgefangen werden. Dieser besteht aus einem U-Rohr, dessen einer Schenkel graduiert ist und zugleich einen Ansatz für Gaszuleitung und einen eingeschliffenen Hahn für das Entleeren der Luft oben trägt. Der Apparat wird mit Kalilauge gefüllt und nach beendeter Verbrennung stellt man in beiden Schenkeln des Rohres gleiches Niveau ein, indem man aus dem nicht graduierten Teil durch einen unten angebrachten Hahn Lauge abfliessen lässt.

Das Gewicht des Stickstoffs (G) findet man durch Multiplikation der Kubikcentimeteranzahl des auf 0° und 760 mm Druck reduzierten Volumens (V_0) mit dem Gewicht

eines Kubikcentimeters Stickstoffgases unter den gleichen Verhältnissen:

$$G = V_0 . 0{,}001256 \text{ gr.}$$

$$V_0 = \frac{V(h-f)}{(1 + 0{,}003665\, t)\, 760}.$$

Hierbei ist V das abgelesene Volumen bei t° und einem Barometerstand h; f ist die Tension des Wasserdampfes für die Temperatur t°.

b) Bestimmung des Stickstoffs als Ammoniak.

Die Substanz wird durch Glühen mit Natronkalk zersetzt, wobei der Stickstoff als Ammoniak frei wird.

Dieses Zersetzen wird in einem Bajonettrohr vorgenommen, welches zuerst mit Natronkalk, dann mit der Substanz (innig gemischt mit dem Kalk) und hierauf mit einer längeren Schicht von Natronkalk beschickt ist. Man erhitzt erst letztere zu mässigem Glühen (um eine Dissociation des Ammoniaks zu vermeiden) und verfährt dann wie bei einer Verbrennung. Das entweichende Ammoniak, welches zuletzt durch einen Luftstrom völlig aus dem Rohre vertrieben wird, fängt man in titrierter Säure auf, die in einer Péligot'schen Röhre (siehe massanalytische Bestimmung des Ammoniaks) vorgelegt ist.

1 ccm $\frac{n}{10}$ Säure = 0,0017 gr NH_3 = 0,0014 gr Stickstoff.

c) Die Stickstoffbestimmung nach Kjeldahl ist bei der massanalytischen Bestimmung der Nitrate beschrieben.

3. Bestimmung der Halogene.

Die Halogene werden nach Zerstörung der organischen Substanz in gewohnter Weise mittels Silberlösung gefällt und bestimmt.

a) Zerstörung der Substanz mit konz. Salpetersäure.

0,2—0,3 gr Substanz werden mit 2—4 ccm reiner, chlorfreier Salpetersäure (sp. G. 1,5) und einem geringen Überschuss an krystallisiertem Silbernitrat im Einschmelz-

rohr während 2 Stunden auf 150—300° im Bombenofen erhitzt. Aromatische Substanzen fordern für die Zersetzung eine höhere Temperatur, während die Derivate der Fettreihe schon bei 150—200° durch die Säure zerstört werden. Feste Substanzen werden in Glühröhrchen, Flüssigkeiten in dünnen Glaskügelchen, welche nach dem Zuschmelzen der Röhre zertrümmert werden, abgewogen. Die Säure trägt man durch einen Trichter mit langer Ansatzröhre ein. Nach vollendeter Zersetzung und dem Erkalten lässt man durch den vorhandenen Druck die in einer Flamme erweichte Spitze der Röhre (dieselbe ist in ein Tuch zu hüllen) aufblasen und öffnet alsdann das Einschmelzrohr. Sein Inhalt wird stark mit Wasser verdünnt, das Halogensilber abfiltriert und bestimmt. — Die Zerstörung der Substanz erfolgt auch glatt, wenn man sie mit 15—20 Tropfen rauchender Salpetersäure auf 320—340° während 2 Stunden erhitzt.

Umrechnungsfaktor für AgCl: 0,24724
AgBr: 0,42557
AgJ: 0,54029.

b) Zerstörung der Substanz durch Glühen mit Kalk.

0,2—0,3 gr Substanz werden in einem ca. 30—40 cm langen und 7—9 mm weiten Rohr mit chlorfreiem Ätzkalk, ähnlich wie bei den Bestimmungen des Stickstoffs als Ammoniak, erhitzt und geglüht. Man unterlasse nicht, vor dem Erhitzen des Rohres durch Aufklopfen eine feine Rinne über dem Kalk zu schaffen. Nach dem Erkalten suspendiert man den gesamten Röhreninhalt in Wasser, löst durch Zusatz von Salpetersäure und bestimmt das Halogen wie üblich. Bei Jodanalysen ist in der Lösung etwa vorhandenes Calciumjodat erst durch Zusatz von schwefliger Säure zu reduzieren.

4. Bestimmung des Schwefels.

Der Schwefel wird in Schwefelsäure übergeführt und diese mit Baryum gefällt und bestimmt.

a) Oxydation der Substanz mit konz. Salpetersäure.

Die Zerstörung der Substanz wird analog den Halogenbestimmungen ausgeführt.

b) Oxydation durch Schmelzen der Substanz mit Salpeter und Kaliumhydroxyd.

Die Substanz wird in einem Silbertiegel mit einer Mischung von 8 T. Kaliumhydroxyd und 1 T. Salpeter zusammengeschmolzen, bis sie in der mit einem Spatel umgerührten Masse völlig verbrannt ist. In der erkalteten Schmelze wird die Schwefelsäurebestimmung vorgenommen.

Umrechnungsfaktor: 0,13732.

5. *Bestimmung der Metalle.*

Die Metalle werden in der Asche der organischen Verbindungen in üblicher Weise bestimmt.

6. *Gehalt an Sauerstoff.*

Die Menge des in einer Substanz vorhandenen Sauerstoffs ergiebt sich indirekt als Restbetrag des an 100 noch fehlenden Prozentanteiles.

Berechnung der Formel einer organischen Verbindung aus den Analysenresultaten.

Die Berechnung erfolgt in der bereits Seite 194 angegebenen Weise durch Aufstellung der Quotienten aus Prozentzahl und Atomgewicht. Besteht kein weiterer Anhalt für die Grösse des Moleküls der Verbindung, so nimmt man den kleinsten Wert der Quotienten als 1 an und drückt die anderen Quotienten als dessen Vielfache aus, wodurch man den Formelausdruck erhält.

Molekulargewichts-Bestimmung organischer Verbindungen.

Die Elementaranalyse giebt für die organischen Verbindungen den einfachsten Formelausdruck, ohne eine

Entscheidung zu liefern, ob er selbst oder ein Vielfaches von ihm dem eigentlichen Molekulargewichte entspricht. Das Letztere ist daher erst durch besondere Methoden festzustellen, von welchen nicht die sonst übliche analytische Genauigkeit im Resultat gefordert wird, da sie nur zwischen Vielfachen des Formelausdruckes, also weit auseinander liegenden Werten, die Wahl zu treffen haben.

Die Methoden der Molekulargewichts-Bestimmungen beruhen auf einer Anwendung des Avogadro'schen Satzes, welcher aussagt, dass bei gleicher Temperatur und gleichem Druck die verschiedenen Gase im Liter eine gleiche Anzahl Molekule enthalten. Es müssen sich daher auch die Molekulargewichte der Gase wie ihre Dichten verhalten. Werden nun die Dichten der Gase auf Luft als Einheit bezogen, so sind diese mit 28,88 zu multiplizieren, da die Luft 14,44 mal so schwer als Wasserstoff ist und letzterer aus zwei Atomen besteht, demnach eine 28,88 mal so grosse Einheit geschaffen wurde.

Das gesuchte Molekulargewicht (M) ist daher:

$$M = 28{,}88 \, . \, D.$$

Die Dampfdichte (D) ermittelt man aus dem Volumen (V) Luft, welches beim schnellen Verdampfen einer gewogenen Menge (m) Substanz aus einem geeigneten Apparat verdrängt wird. Die Berechnung ist nach folgender Gleichung vorzunehmen:

$$D = 587800 \, . \, \frac{m}{b \, . \, V}(1 + 0{,}004\ t).$$

Es bedeutet b den Barometerstand, t die Temperatur des Raumes, V das abgelesene Volumen, 0,004 ist der abgerundete (wegen der Luftfeuchtigkeit) Wert des Ausdehnungscoefficienten der Gase.

Während diese Art der Bestimmung nur für unzersetzt verdampfende Substanzen verwendet werden kann, lassen sich die Molekulargewichte aller festen und flüssigen Verbindungen, soweit sie löslich sind, mittels osmotischer Me-

thoden bestimmen. Es besteht zwischen dem osmotischen Druck gelöster Substanzen und dem Avogadro'schen Satz folgende enge Beziehung bezw. Übereinstimmung: Der osmotische Druck ist ebenso gross wie der Gasdruck, welchen die gelöste Menge Substanz ausüben würde, wenn sie für sich allein bei gleicher Temperatur den gleichen Raum, den das Volumen der Lösung einnimmt, in Gasform erfüllte. Es ist der osmotische Druck in einer Lösung, ebenso wie der Gasdruck, unabhängig von der Natur der Moleküle und nur ihrer Zahl proportional. Es kann daher auf dieser Grundlage das Molekulargewicht des gelösten Körpers bestimmt werden; allein wegen experimenteller Schwierigkeiten wird nicht der osmotische Druck selbst, sondern die ihm proportionale Schmelzpunkt- oder Dampfdruckerniedrigung, welche das Lösungsmittel erfährt, beobachtet und festgestellt. Statt der Dampfdruckerniedrigungen können auch die ihnen proportionalen Siedepunktserhöhungen ermittelt werden. Beide Werte geben ein Mass für das Molekulargewicht ab. Es erniedrigen nämlich äquimolekulare Mengen der verschiedensten Stoffe den Schmelzpunkt ein und desselben Lösungsmittels um einen gleichen Betrag, oder, was gleichbedeutend ist, in gleichen Raumteilen aller Lösungen mit derselben Gefrierpunktserniedrigung sind gleich viele Moleküle enthalten. Man bezeichnet nun als molekulare Schmelzpunktserniedrigung oder Siedepunktserhöhung diejenige Änderung, welche ein Grammmolekül Substanz (m), in 100 gr Lösungsmittel gelöst, an dessen Schmelz- oder Siedetemperatur hervorbringt. Für ein und dasselbe Lösungsmittel bleibt dieser Wert (E) konstant. Die Gefrierpunktserniedrigung (t) ist also dem Molekulargehalt an gelöster Substanz umgekehrt proportional.

$$t = E \frac{m}{M} \text{ oder das Molekulargewicht } M = E \frac{m}{t}.$$

Die Konstante E eines Lösungsmittels kann aus der Gaskonstanten R, der absoluten Schmelztemperatur T_0 und

der Schmelzwärme (w) eines Grammes Lösungsmittels nach folgender Gleichung berechnet werden:

$$E = R \frac{T_0^2}{100\,w} = 0{,}02 \frac{T_0^2}{w}.$$

(Der Wert für R in Literatmosphären 0,0821 wurde in Grammcalorien ausgedrückt. 1 Literatmosphäre = 24,25 cal.)

Experimentell wird die Konstante eines Lösungsmittels durch die Ermittelung der Gefrierpunktserniedrigung (resp. Siedepunktserhöhung) bestimmt, welche eine Substanz von bekanntem Molekulargewicht bewirkt.

Bedeutet p den Prozentgehalt der Lösung, so ist:

$$E = \frac{M \cdot t}{p} = \frac{M \cdot t}{100} \cdot \frac{\text{Gewicht der Substanz}}{\text{Gewicht des Lösungsmittels.}}$$

$$M = \frac{E}{t} \cdot p = \frac{E\,100}{t} \cdot \frac{\text{Gewicht der Substanz}}{\text{Gewicht des Lösungsmittels.}}$$

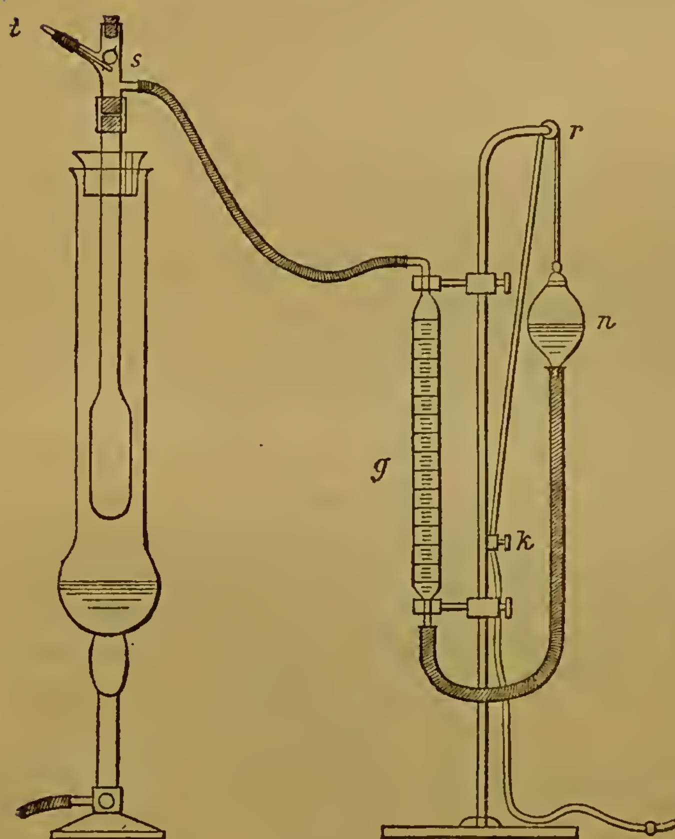


Fig. 1.

Nach obigen Gleichungen sind die einzelnen Werte zu berechnen.

1) Bestimmung der Dampfdichte.

Der Apparat, welcher zu diesem Zwecke dient, besteht aus einem länglichen Gefäss (Birne) mit einem schmalen Ansatzrohr, welches an seinem Ende zwei seitliche Stutzen trägt. Der eine dieser Stutzen leitet die verdrängte Luft durch ein kurzes Rohr nach einem

Gasmessapparat. Der zweite, seitliche Ansatz ist mit einem Stück engwandigen Kautschukschlauches überzogen und von einem Glasstab (*t*) durchsetzt, welcher die in einem Gläschen abgewogene Substanz (*s*) so lange tragen soll, bis der Temperaturausgleich mit dem Erhitzungsgefäss hergestellt ist. Letzteres umschliesst die Birne und das Ansatzrohr bis zu zwei Dritteln der Gesamtlänge und enthält, je nach der geforderten konstanten Temperatur, Wasser, Xylol (139°), Anilin (183°), Äthylbenzoat (211°), Isoamylbenzoat (261°), Diphenylamin (310°), Anthracen (351°), Anthrachinon (368°), Schwefel (448°) etc. als Heizflüssigkeit.

Die Dampfdichtebestimmung wird in folgender Weise ausgeführt: Man heizt den nicht verschlossenen Apparat und stellt das Wasser im Messrohr auf den Nullpunkt ein. Ist die Temperatur konstant, findet also keine Volumänderung mehr statt, so verschliesst man das Dampfgefäss (inneres Rohr) mit einem Stopfen und lässt dann das Gläschen mit der Substanz herabfallen. Die Luft verdrängt nun das Wasser in dem Messrohr, und in dem Masse, als dies erfolgt, senkt man das Wassergefäss (*n*), welches über einer Rolle (*r*) an einem Faden bei *k* festgehalten wird. Ändert sich nach einigen Minuten der Stand des Wassers nicht mehr, so liest man das Volumen ab.

2) Osmotische Methoden der Molekulargewichtsbestimmung.

Die Gefrierpunktserniedrigungen oder die Siedepunktserhöhungen von Lösungen werden als Differenz der Thermometerablesungen erhalten, wenn man das Lösungsmittel für sich und dann als Lösung von bekanntem Prozentgehalt gefrieren oder sieden lässt.

Der Gefrierpunkt[1]) wird festgestellt, indem man die

---

[1]) Spezielle Angaben sind aufgeführt: Ztschr. f. phys. Chem. 15, 209, 681. 20, 207, 601.

verflüssigte Masse durch Eintauchen in eine Kühlflüssigkeit etwas unterkühlt, die erste feine Ausscheidung abwartet, dann das Gefäss mit einem Luftmantel umgiebt, und nun den zum Gefrierpunkt des Lösungsmittels oder der Lösung plötzlich ansteigenden Quecksilberfaden des Thermometers in seiner höchsten Stellung abliest.

Der Siedepunkt von Lösungsmittel oder Lösung wird durch deren ruhiges, jedes Überhitzen ausschliessendes Siedenlassen festgestellt. Das Erhitzen der Flüssigkeit kann

1) direkt erfolgen durch eine kleine, nur den Boden heizende Flamme. Es wird überdies das Aufsteigen überhitzter Dampfblasen ausgeschlossen durch Einlegen von Füllmasse oder zeitweiliges Einwerfen von kleinen Platintetraëdern. Man fährt mit dem Erhitzen fort, bis eine Temperaturkonstanz in den Hundertstel-Gradteilen erreicht wurde.

2) durch den Dampf des Lösungsmittels selbst vorgenommen werden. Hierbei wird der eintretende Dampf zuerst kondensiert, dann aber steigt die Temperatur der Flüssigkeit unter Aufnahme der Verdampfungswärme bis zum Siedepunkt des Lösungsmittels oder der Lösung an. Der bei Lösungen beobachtete Siedepunkt ist nicht derjenige der ursprünglichen, sondern einer verdünnteren Lösung, und wird als höchste, für kurze Zeit konstant bleibende Stellung des Quecksilberfadens gefunden. Setzt man das Sieden der Lösung dann noch fort, so sinkt die Temperatur, da die eigentliche Konzentration (im Zustande des Ausgleiches) durch weitergehende Kondensation verändert wird.

Die *Apparate*, welche für die einzelnen Bestimmungen verwendet werden, sind folgende:

1) Der Gefrierpunktsapparat.

Dieser besteht aus einem als Kühlgefäss dienenden Batterieglas, dessen Deckel den mit einem Luftmantel versehenen Gefriercylinder trägt. Letzterer ist ein ca. 30—40

ccm fassender Glasbehälter mit seitlichem Stutzen für das Eintragen der Substanz und hält das Thermometer mittels Korkdichtung. Das Durchrühren der Lösung wird durch einen mit Elektromagneten angetriebenen Platinrührer besorgt, während die Kühlflüssigkeit mittels eines gebogenen Drahtes durchgemischt wird.

2) Der Siedepunktsapparat mit direkter Heizung. (Seite 254.)

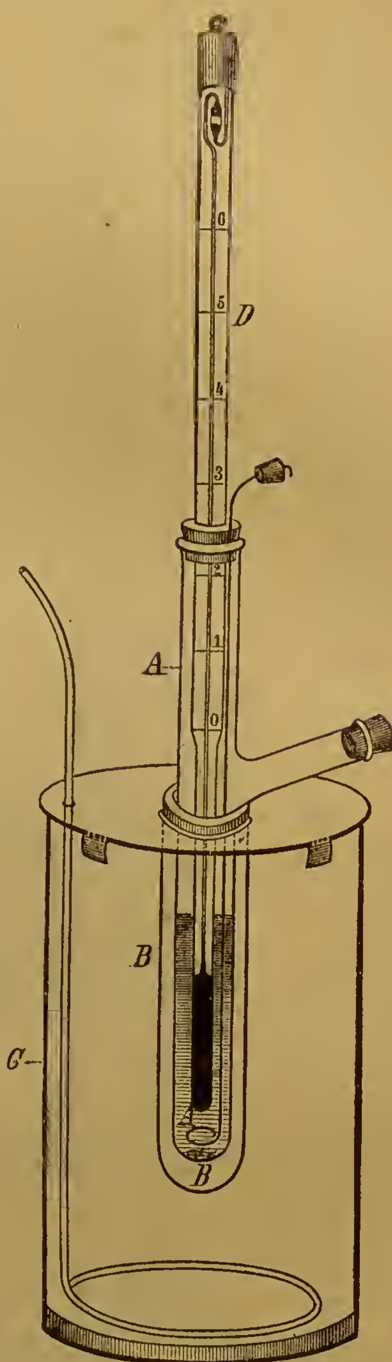


Fig. 2.

Das Siedegefäss (*A*) ähnelt dem Gefriercylinder, nur trägt es noch einen zweiten, längeren Stutzen (t_2), in welchem die entwickelten Dämpfe durch einen kleinen eingeschobenen Glaskühler (*k*) kondensiert werden. Das untere Ende des Kühlers muss die Wand des Stutzens berühren, damit die kondensierte Flüssigkeit an ihr herabgleiten kann. Das Siedegefäss ist von einem Luftmantel (*G*) umgeben, welcher aus einem Stück Lampencylinder hergestellt ist und unten auf einer Asbestscheibe (*L*) steht, während er oben mit Glaswolle oder Glimmerplatte (*S*) abgedichtet ist. Die Asbestplatte besitzt einen kleinen, runden Ausschnitt, welcher den Flammengasen nur den grösseren Teil des Gefässbodens freigiebt, sonst aber fest an denselben angepresst ist. Die Heizung der Flüssigkeit erfolgt mittels eines Sparbrenners, welcher gegen Luftzug durch eine Glimmerhülse geschützt ist, oder durch einen

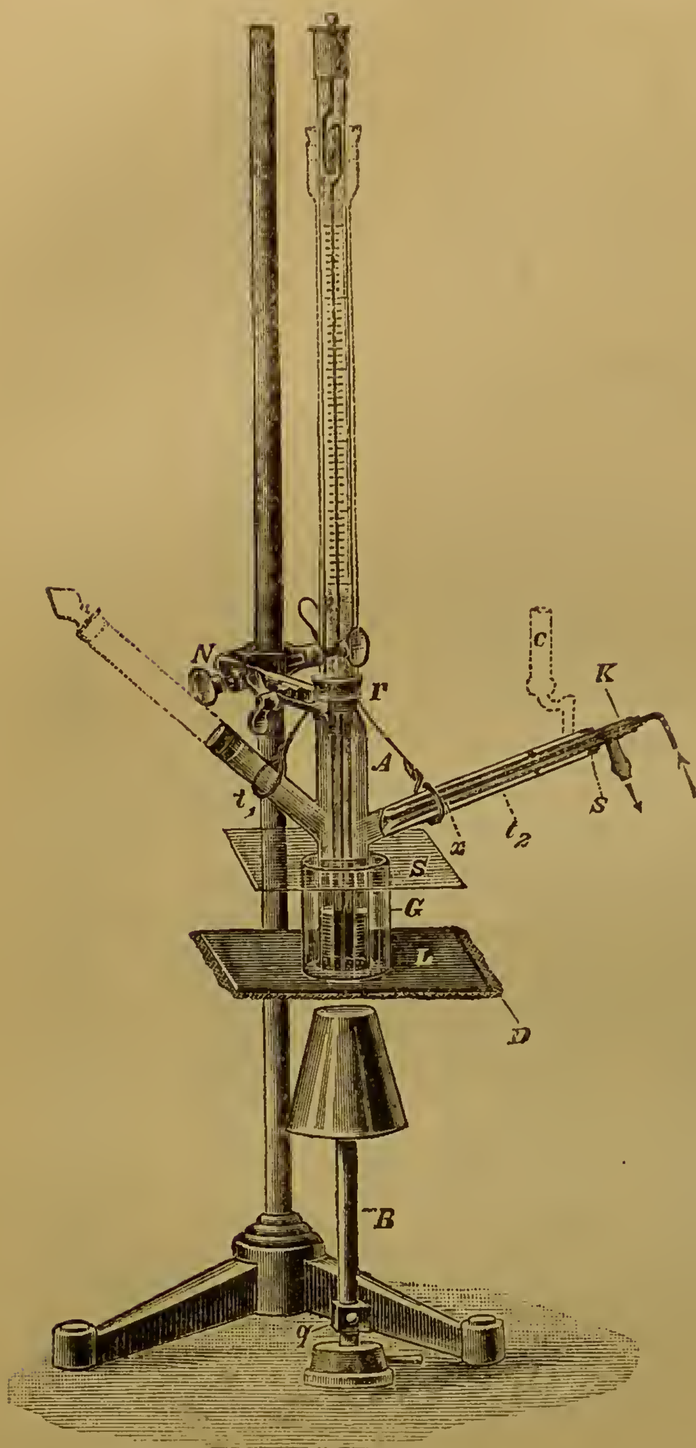


Fig. 3.
Siedeapparat f. direktes Heizen, mit Luftmantel.
$^1/_6$ der wirklichen Grösse.

Bunsenbrenner (*B*). Der Stutzen t_1 dient zum Einfüllen der Substanz, der Stopfen *r* trägt das Thermometer, das Rohr *c* dient als Chlorcalciumabschluss.

3) Der Siedepunktsapparat für Heizung mit Lösungsmittel-Dampf. (S. 255.) Das Siedegefäss ist ein ca. 16 cm langer und 3 cm weiter Reagenscylinder, welcher einen eingeschliffenen Stöpsel mit Thermometer (*e*) und Dampfzuleitungsrohr (*c*) trägt. Der Cylinder besitzt in 2 cm Entfernung vom Rand eine Öffnung (*b*) und ist in einen weiteren, zweiten Cylinder mit seitlichem Ansatzrohr eingesetzt. Das Ansatzrohr (*f*) steht in Verbindung mit einem kurzen Kühler. Der Dampf des Lösungsmittels wird

in einem Rundkolben entwickelt. Der Kolben ist mit einem doppelt durchbohrten Kork abgeschlossen und hat ein Dampfableitungsrohr sowie ein Steigrohr, welches das Lösungsmittel (falls beim Lösen der Verbindung mit dem Siedegefäss Druck entstehen sollte) nach einer vorgelegten Flasche leitet.

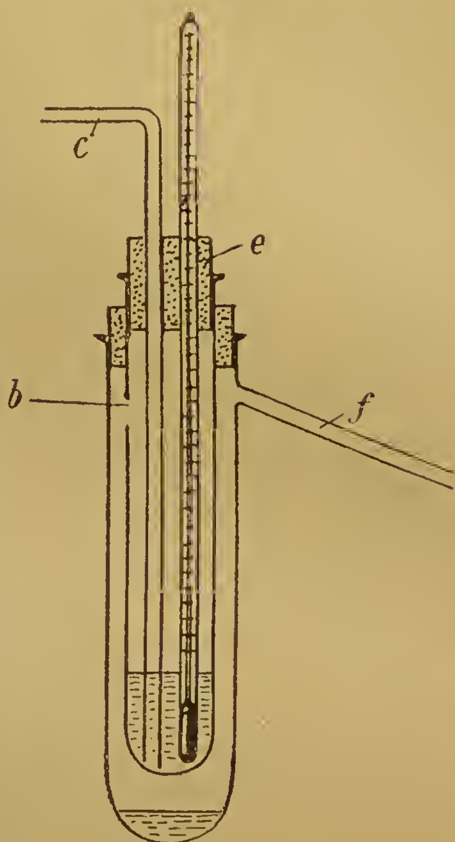


Fig. 4.
Siederohr mit Dampfmantel.

Die Anordnung des Versuches ist folgende: Der Dampf strömt aus dem Rundkolben in das Siedegefäss (bis nahe an den Boden), giebt seine Wärme an die zu untersuchende Lösung ab oder entweicht durch die Öffnung (*b*) nach dem weiteren Cylinder, welcher als Dampfmantel dient. Der überschüssige Dampf wird durch den Kühler kondensiert und in einer Vorlage aufgefangen.

Die einzelnen *Wägungen* der Lösungsmittel (15—25 gr) werden in dem Gefriercylinder oder Siedegefäss vorgenommen, oder man entleert in diese ein bestimmtes Volumen Lösungsmittel. Die Substanzen wägt man in Form von Pastillen gepresst oder als Pulver ab, wenn sie schwer löslich sind. In letzterem Falle wird eine grössere Probe in einem Wägegläschen mit Stiel abgewogen, teilweise durch den Stutzen des Cylinders eingetragen und zurückgewogen. Flüssigkeiten wägt man in einer Art Sprengel'schem Pyknometer (Fig. 5)

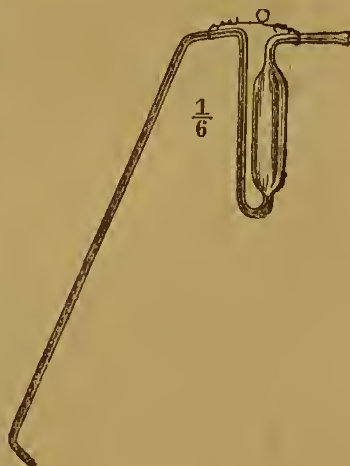


Fig. 5.

ab und entleert von einer grösseren Probe davon den nötigen Anteil.

Wird aber, wie bei dem Heizen mit Lösungsmittel-Dampf das Volum und dadurch die Konzentration der Lösung verändert, so trägt man nur die abgewogene Substanzmenge in das Gefäss ein, fügt etwas Lösungsmittel hinzu und wägt später das Gefäss samt Thermometer und Lösung einerseits und bestimmt andererseits die Tara. Dieses Auswägen erfolgt bis auf Centigramm genau. Das Auslösen des Siedegefässes aus dem Apparat wird in nachstehender Weise ausgeführt. Man löscht die Flamme, welche unter dem Rundkolben steht, in dem Augenblick aus, in dem die Verbindung mit dem Dampfeinleitungsrohr gelöst wird, hebt das Siedegefäss heraus und verschliesst das Rohr wie die seitliche Öffnung. Nach dem Erkalten werden die Wägungen vorgenommen.

Das *Thermometer*, welches für die Messungen dient, ist in $^1/_{100}{}^\circ$ geteilt und umfasst auf seiner Skala einen Temperaturintervall von 3—6°. Die Skala selbst bleibt ausserhalb des Gefässes, so dass man die Einstellungen mit einer Lupe, die man mittels einer federnden Führung am Thermometer verschieben kann, bequem bis auf $^1/_{1000}$ Grad abzulesen vermag. Das Thermometer trägt am Ende seiner nach unten gebogenen Kapillare ein kleines, schmales, cylinderförmiges Reservegefäss. In dieses wird je nach der einzustellenden Temperatur das überschüssige Quecksilber abgeklopft. Man kann also jeden gewünschten Intervall in den Messbereich der Skala ziehen. Das Abklopfen wird vorgenommen, nachdem das Thermometer in einem Ölbade auf eine höhere als die gewünschte Temperatur



Fig. 6.

erhitzt wurde. Die Thermometer tragen meist einen diesbezüglichen Vermerk: „Abklopfen in um . .° erhöhter Temperatur“. Das leichte Anschlagen des aus dem Ölbade genommenen Thermometers gegen die Hand lässt die Quecksilbermasse in den unteren Teil des Reservegefässes fallen und trennt sie damit vom übrigen Faden ab, welcher sich nach dem Abkühlen auf der Skala einstellen soll. Kehrt man das Thermometer um, so kann man die Quecksilbermassen wieder vereinen und als einheitliche Masse in die Kapillare zurückgehen lassen.

Die *Temperaturmessungen* werden in der bereits angegebenen Weise vorgenommen. Bei Gefrierpunktsbestimmungen wird zuerst derjenige des Lösungsmittels festgestellt. Die Kühlflüssigkeit ist durch Rühren auf möglichst konstanter Temperatur zu halten; dieselbe sei je nach der Eigenart des Lösungsmittels 1—4° unter dessen Gefrierpunkt gelegen. Wäre eine stärkere Unterkühlung (von 1—1½°) des Lösungsmittels nötig, um eine feine Krystallabscheidung zu bewirken, so kann man diese durch Impfen mit einem Krystall hervorrufen. Bei den Beobachtungen der Temperatur überzeuge man sich durch leichtes Anklopfen an das Thermometer, dass die Beweglichkeit des Quecksilberfadens nicht gehemmt war. Ist die Gefriertemperatur des Lösungsmittels gefunden worden, so verflüssigt man letzteres und giebt sorgfältig acht, die ev. in das Reservegefäss ansteigende Quecksilbersäule beim Manipulieren nicht zu zerreissen. Das Auftauen kann an der Luft oder in einem bereit gehaltenen Bade erfolgen. Es wird hierauf die Substanz in die Flüssigkeit eingetragen und die Bestimmung wiederholt.

Die Gefrierpunktserniedrigung soll mindestens ein ½ Zehntel, besser aber 2—3 Zehntel Grad betragen. Das erhaltene Resultat wird ein zweites und drittes Mal immer unter Verwendung der früheren Lösung mit neuen Substanzmengen nachgeprüft.

Bei Siedebestimmungen findet ein Durchrühren der Flüssigkeit nicht statt; die aufsteigenden Dampfblasen besorgen die Mischung. Es muss aber jede Überhitzung d. h. Beeinflussung des Thermometers ausgeschlossen werden, sei es durch Einbringen einer Füllmasse (Siedeperlen) oder durch zeitweises Einwerfen von Platintetraëdern (ca. 30 Stück pro Bestimmung). Die Siedetemperatur ist als konstant zu betrachten, wenn ein weiteres Eintragen von Füllmasse diese nicht mehr verändert[1]). Bei Siedebestimmungen ist der Atmosphärendruck zu berücksichtigen, wenn ausgedehntere Versuchsreihen untereinander vergleichbar sein sollen.

Bei den Siedeversuchen mit Lösungsmittel-Dampf wird die Temperatur als konstant angesehen, wenn bei den jede $^1/_8$—$^1/_4$ Minute stattfindenden Ablesungen (notieren!) dreimal übereinstimmende Werte gefunden wurden. Das Thermometer kann für diese Messungen auch nur in $^1/_{20}{}^\circ$ geteilt sein.

Beide Siedemethoden setzen voraus, dass die zu untersuchende Substanz nicht flüchtig sei. Es soll daher der Siedepunkt der gelösten Substanz ca. 130° über dem des Lösungsmittels liegen, damit deren Dampftension nicht berücksichtigt werden muss.

Die Methode der Gefrierpunktserniedrigung giebt nur dann richtige Werte, wenn das Lösungsmittel aus der Lösung rein und nicht als Gemenge mit der Substanz ausfriert.

Nachstehend sind die Konstanten der üblichen Lösungsmittel gegeben:

---

1) Die Konstanz wird nur zu erreichen sein, wenn Substanz und Lösungsmittel in keiner Weise chemisch aufeinander einwirken.

Konstanten für die

Gefriermethode:		Siedemethode:	
Lösungsmittel	Konstante	Lösungsmittel	Konstante
Wasser	18,5	Methylalkohol	8,5
Benzol	50	Äthylalkohol	11,5
Paraxylol	43	Methylal	21
Phenol	70	Aceton	16,7
Thymol	73,9	Äthylenchlorid	33,8
Äthylenbromid	120	Chloroform	36,6
Bromoform	133	Tetrachlorkohlenstoff	48
Eisessig	39	Benzol	26,7

Der Siedeapparat hat in jüngster Zeit[1]) durch E. Beckmann folgende zweckmässige Form erhalten. Die Beschreibung des Apparates und die Ausführung der Molekulargewichts-Bestimmung sei aus der Originalabhandlung hier wörtlich wiedergegeben:

Siedeapparat für Heizen mit strömendem Dampf.

Das Siederohr besteht aus dem Glasrohr *A* mit dem seitlichen Tubus t_1 zum Einführen der Substanz und t_2 zur Aufnahme des Rückflussrohrs *K*. An das Siederohr ist der Siedemantel *G* angeschmolzen. Der entwickelte Dampf tritt durch das aussen 7 mm weite, unten ausgefranste Dampfrohr *D* bis nahe auf den flachen Boden des Siederohrs und wird sich dort zum Teil kondensieren; der nicht kondensierte Dampf gelangt sodann in das Rückflussrohr *K* und erfährt am Kühler *N* völlige Verflüssigung. Die entstandene Flüssigkeit kann nun nach Belieben dem Siederohr oder dem Siedemantel zugeführt werden. In der Zeichnung (Fig. 8) findet ein direktes Rückfliessen in das Siederohr statt; in Fig. 7 ist durch Drehung des Rückflussrohrs bewirkt, dass die Flüssigkeit durch eine Bohrung

---

[1]) Ztschr. für phys. Chemie 1902.

des Schliffs nach dem am Tubus angeschmolzenen Überlaufrohr *E* und von da zurück in den Siedemantel gelangt. Hierdurch hat man es ganz in der Hand, das Siederohr rasch mit Flüssigkeit zu füllen oder die Hauptmenge der

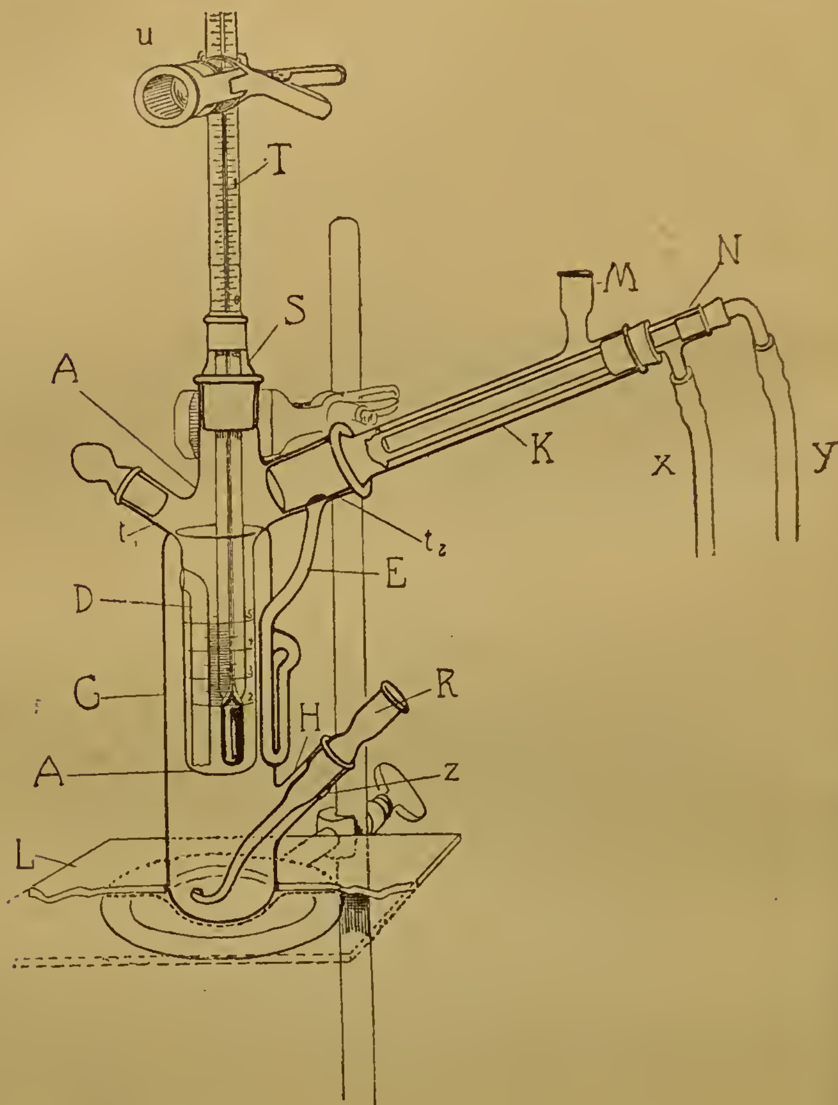


Fig. 7.
Siedeapparat für Heizen mit strömendem Dampf.
$^1/_4$ der wirklichen Grösse.

Dämpfe den Weg zurück nach dem Siedemantel nehm
zu lassen. Das Siederohr ist zwischen 2 und 5 c
Abstand vom Boden mit Millimeterteilung versehe
Zum Einfüllen von Flüssigkeit in den Siedemantel di

.er seitliche Tubus *H*. Um ein unerwünschtes Zu-ücksteigen der Flüssigkeit aus dem Siederohr in den Siedemantel unmöglich zu machen, ist durch den Tubus *H* las Sicherheitsrohr *R* geführt, welches am unteren Ende ufgebogen ist, damit Dampfblasen nicht hineingelangen. Vird dasselbe aus der in der Figur 7 wiedergegebenen .age um 180° gedreht, so tritt die äussere Luft durch eine

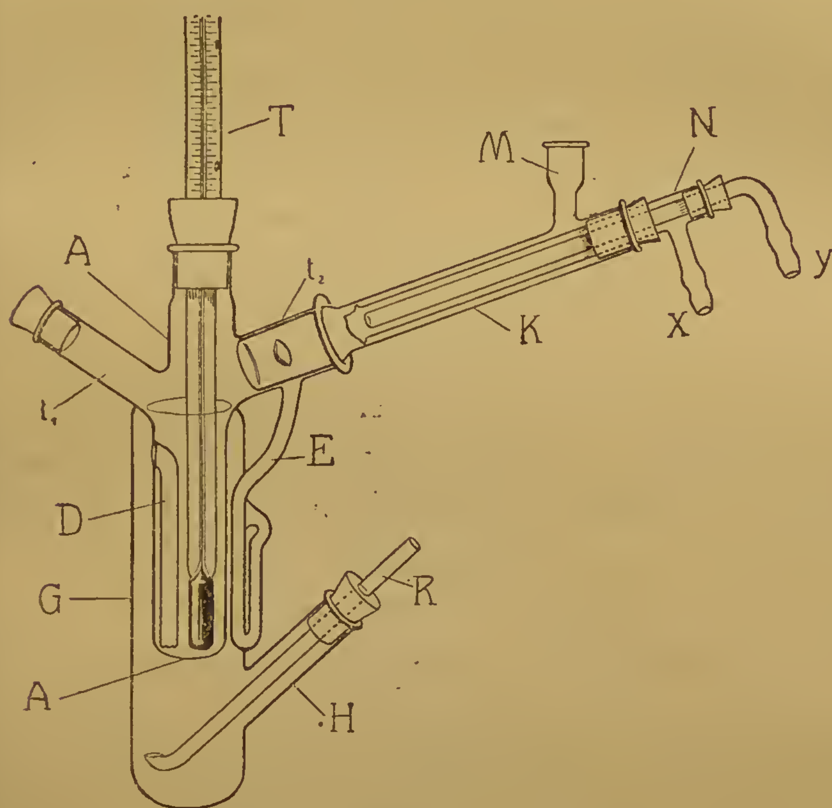


Fig. 8.
Siedeapparat für Heizen mit strömendem Dampf.
(Einfache Form. 1/4 der wirklichen Grösse.)

Öffnung *z* des Tubus und eine eingedrückte Rinne am Schliff des Sicherheitsrohrs in den Siedemantel. Der so hergestellte Ausgleich des Druckes soll ein bequemeres und sicheres Ablesen am Siederohr ermöglichen. Bezüglich des Kühlers ist noch zu bemerken, dass dessen Kühlrohr *N* am unteren Ende mit einigen Glaswarzen versehen ist, um ein kontinuierliches Rückfliessen der Flüssigkeit herbeizu-

führen. Das Rückflussrohr *K* trägt einen seitlichen Tubus *M*, welcher den Ausgleich mit dem Atmosphärendruck bewirkt.

Beim Arbeiten mit hygroskopischen Substanzen kann ein kleines Chlorcalciumrohr sowohl an *M* wie an *R* zum Schutz vor Luftfeuchtigkeit befestigt werden. Um dem Thermometer stets dieselbe Stellung im Siederohr zu sichern, ist es (Fig. 7) in einem eingeschliffenen Hohlstöpsel *S* mit etwas Asbestpapier befestigt. Ein Aufstehen des Thermometers auf dem Boden oder ein seitliches Andrücken an Glasteile sind zu vermeiden, da bei empfindlichen Thermometern dadurch der Stand des Quecksilbers beeinflusst wird. Verschliesst man auch noch den Tubus t_1 mit einem Glasstöpsel (Fig. 7), so kommen Lösungsmittel und Dämpfe nur mit Glas in Berührung.

Wie die Zeichnung erkennen lässt, steht der Siedemantel in einem Ausschnitt einer Asbestpappe *L* und ruht mit dem Boden auf einem darunter liegenden Drahtnetz. Zweckmässig schützt man denselben vor direkter Berührung mit Drahtnetz und Flamme durch Aufkleben von etwas Asbestpapier vermittelst Wasserglas. Auf das enge Anpassen der Asbestpappe ist besonders zu achten, um intensivere Erhitzung vom oberen Teil des Apparats abzuhalten, insbesondere um zu vermeiden, dass im Überlaufrohr *E* die Flüssigkeit ins Sieden kommt. Die ganze Vorrichtung ruht auf einem Stativring, während von einer Stativklammer der obere Teil des Siederohrs gefasst wird.

Ausführung der Bestimmung.

Nachdem man sich überzeugt hat, dass der untere Teil des Apparats fest am Asbestausschnitt anliegt, wird durch den Tubus *H*, bezw. das Sicherheitsrohr *R* so viel Lösungsmittel eingefüllt, dass die Menge, 15—30 ccm, ausreichen wird, um auch nach dem Aufdestillieren in das

Siederohr die untere Öffnung des Sicherheitsrohrs *R* zu verschliessen.

a) *Regulierung des Quecksilbergehalts des Thermometers.*

Dieselbe kann im Apparat selbst vorgenommen werden. Die Flüssigkeit wird durch einen geeigneten Brenner zum Sieden erhitzt, so dass die Dämpfe durch *D* in das Siederohr und weiterhin zum Kühler gelangen, von wo die kondensierte Flüssigkeit durch *E* in den Siedemantel zurückgeführt wird. (Stellung des Kühlers wie in Abbildung 7.) Nachdem sich im Siederohr so viel Flüssigkeit kondensiert hat, dass ungefähr das Quecksilbergefäss davon bedeckt ist, nimmt man die Regulierung des Quecksilbergehalts in gewöhnlicher Weise vor.

Die im Siederohr angesammelte Flüssigkeit lässt sich jederzeit wieder in den Siedemantel überführen, indem man das Rückflussrohr *K* so dreht, dass die Öffnung im Schliff auf die Wand trifft, und somit t_2 von *E* abgeschlossen ist. (Stellung: Fig. 8.) Wird nun das Sicherheitsrohr *R* in der Zeichnung (Fig. 7) ersichtlichen Stellung mit dem Finger oder einem Stöpsel verschlossen, so tritt bei äusserer Abkühlung des Siedemantels durch Wegnehmen des Brenners und eventuell Aufblasen von Luft der gesamte Inhalt des Siederohrs *A* durch *D* nach dem Siedemantel *G* über. Hierdurch ist es ohne grossen Belang, wieviel Flüssigkeit während des Einstellens des Thermometers aufdestilliert.

b) *Siedepunkt des Lösungsmittels.*

Unter Annahme, dass das Siederohr *A* leer oder entleert ist, wird das Lösungsmittel hineindestilliert, und, soweit es sich in diesem nicht verflüssigt, vom Kühler durch das Überlaufrohr *E* in den Siedemantel zurückgeführt. Je nach der Natur des Lösungsmittels dauert es verschieden lange Zeit, bis das Thermometergefäss mit Flüssigkeit bedeckt ist. Das Sieden soll so lebhaft sein, dass der Apparat bis zum Kühler ganz von Dämpfen erfüllt wird. Will man, wie z. B. bei Wasser, schneller zum Ziele

gelangen, so lässt sich dieses sehr einfach durch eine Drehung des Rückflussrohrs *K* und damit verbundenes direktes Zurückleiten des im Kühler kondensierten Lösungsmittels in das Siederohr bewerkstelligen.

Soll eine Serie von Bestimmungen bei verschiedenen Konzentrationen ausgeführt werden, und will man Ablesungsfehler thunlichst ausschliessen, so bestimmt man die Temperatur bei den verschiedenen in Betracht kommenden Flüssigkeitshöhen, ohne an der Stellung des Thermometers etwas zu ändern.

Um eine genaue Ablesung des Standes der Flüssigkeit zu erreichen, unterbricht man das Destillieren durch Entfernung des Brenners und dreht das Sicherheitsrohr *R* um 180°, so dass die Rinne des Hahnkükens bei *H* auf die Öffnung *z* im Tubus trifft und damit durch Zutritt der äusseren Luft der Atmosphärendruck hergestellt wird. Die auf dem Siedegefäss *A* angebrachte Millimeterteilung ist am besten durch eine Handlupe abzulesen.

c) *Bestimmung des Siedepunktes der Lösung.*

Nachdem durch Zurückdrehen von *K* und *R*, sowie durch äusseres Abkühlen unter Daraufblasen von Luft bei gleichzeitigem Verschluss von *R* das Lösungsmittel in den Siedemantel zurückgeführt ist, bringt man durch den Tubus t_1 die Substanz, gewöhnlich in Pastillenform, in das Siederohr *A*. Darauf destilliert man, analog wie bei der Bestimmung des Siedepunkts des Lösungsmittels dieses zu der Substanz und macht eine Serie von Ablesungen in ungefähr denselben Höhen wie vorher bei der Siedepunktsbestimmung des Lösungsmittels. Die Ablesung ist genau wie beim Lösungsmittel vorzunehmen. Die Füllung des Siederohrs kann man auch hier beschleunigen durch direktes Zurückleiten der im Kühler kondensierten Flüssigkeit.

Die Temperatureinstellungen erfolgen sehr rasch. Sobald das Lösungsmittel bis auf die gewünschte Höhe im Siederohr gelangt ist, kann sofort abgelesen werden. Die

Einstellung des Thermometers kann hier nur kurze Zeit konstant bleiben.

d) *Bestimmung der Konzentration.*

Am einfachsten wird die Konzentration auf gr Substanz in 100 ccm Lösung bezogen. Um bei beliebigem Thermometerstand zu erfahren, welchem Volum die abgelesenen Mengen entsprechen, lässt man, während das Thermometer in derselben Stellung wie bei der Bestimmung belassen wird, bei gewöhnlicher Temperatur aus einer Bürette Wasser oder eine beliebige Flüssigkeit durch den Tubus t_1 in das leere Siederohr *A* bis zu den früheren Ablesungen einfliessen. Die Ablesungen an der Bürette ergeben die in Anrechnung zu bringenden Kubikcentimeter. Als Siedepunktskonstanten werden diejenigen[1]) benutzt, welche durch Division der auf 100 gr Lösungsmittel bezogenen Konstanten mit dem beim Siedepunkt bestimmten spez. Gewicht ermittelt sind.

Ist die auf 100 ccm bezogene Konstante des Lösungsmittels nicht bekannt, wohl aber die auf 100 gr Lösungsmittel bezogene, so lässt sich die Umrechnung leicht bewerkstelligen, indem man das im Siederohr erhitzte Lösungsmittel nach Ablesung des Flüssigkeitsstandes und Wegnahme des Thermometers vermittelst Pipette aufsaugt, in ein tariertes Kölbchen bringt und wägt. Das spez. Gewicht beim Siedepunkt des Lösungsmittels, welches sich durch Division von Gewicht durch Volum in dieser Weise sehr bequem ergiebt, wird zur Umrechnung verwendet.

Zur Ermittelung der genauen Siedepunktserhöhungen trägt man zweckmässig die beobachteten Siedetemperaturen des Lösungsmittels und den entsprechenden Flüssigkeitsstand auf der Ordinaten- bezw. Abscissenachse eines Koordinatensystems ab. Die zu ziehende Kurve ergiebt die Temperatursteigerungen für jeden Flüssigkeitsstand des Lösungsmittels, welche für die Berechnung der Siedepunkts-

---

[1]) Ztschr. f. phys. Chemie 6, 464 u. 472 (1890).

erhöhungen der Lösung in Abzug zu bringen sind. Eine Berücksichtigung dieser Korrektur erscheint um so mehr geboten, als gerade bei den verdünnteren Lösungen, welche nur geringere Siedepunktserhöhungen ergeben, der temperaturerhöhende Einfluss des Flüssigkeitsdrucks im erhöhten Masse, besonders bei spezifisch schweren Flüssigkeiten, zur Geltung kommt.





Volumetrische Analyse.

I. Massanalyse.

Anleitung.

CHEMISCHE Reaktionen, welche sich in wässeriger Lösung vollziehen, lassen sich in ihrem Verlaufe quantitativ, d. h. ihren Mengenverhältnissen nach, in zweierlei Weise bestimmen:

1) Die Menge des durch die Reaktion entstandenen Körpers wird durch Wägung — Gewichtsanalyse — festgestellt.

2) Die Menge des die Reaktion hervorrufenden Stoffes wird gemessen durch das Volumen — Massanalyse — seiner Lösung von bekannter Konzentration. Hiermit ist aber auch indirekt die Menge des anderen an der Reaktion beteiligten Stoffes gegeben; es lässt sich somit in abgewogenen Proben einer Substanz der Gehalt an reaktionsfähiger Verbindung feststellen.

Die volumetrische Messung bedingt, dass jede für sie verwertbare Reaktion in ihrem Endpunkte scharf und deutlich erkennbar sei, da jeder verwendete Überschuss an Reagens Fehler bedingen würde. Es muss daher im Gegensatz zu den gewichtsanalytisch verwendeten Reaktionen jeder Überschuss an Masslösung durch eine unabhängige, nur für letztere charakteristische Umsetzung oder Eigen-

schaft erkannt und vermieden werden. Die Stoffe, welche diese Kontrolle ermöglichen, werden Indikatoren genannt. Die für massanalytische Zwecke dienenden Substanzen müssen also eine zweifache Reaktionsfähigkeit, nämlich gegen die zu analysierende Substanz und gegen den Indikator besitzen. Diesen Bedingungen entsprechen nun:

1) Die *Säuren* und *Basen*, welche infolge ihres Gehaltes an $H^{\cdot}$- oder OH'-Ionen eine Reihe von Umsetzungen (Neutralisationen) ermöglichen und in ihren kleinsten Anteilen durch Farbstoffe nachgewiesen werden können. Die mit ihrer Hilfe ausgeführten Bestimmungen werden als *Acidimetrie* und *Alkalimetrie* bezeichnet.

2) Die MnO_4'-*Anionen*, welche unter Abgabe von Sauerstoff leicht in die farblosen $Mn^{\cdot\cdot}$-Ionen übergehen und damit *oxydimetrische* Messungen unter Benutzung des Farbenumschlages ermöglichen.

3) *Jod*lösungen (*jodometrische* Messungen), welche gleichfalls Oxydationsvorgänge bewirken können, wobei das freie Halogen in das farblose J'-Anion verwandelt wird. Der Farbenumschlag wird durch Zusatz von Stärkelösung weitaus empfindlicher.

4) *Silber*kationen, welche eine Reihe von *Fällungen* (Cl', Br', J', CNS'), im Gegensatz zu den oben erwähnten Reaktionen in Lösung, ermöglichen. Als Indikator dient das Auftreten eines intensiv purpurrot gefärbten Niederschlages von Silberchromat (Ag_2CrO_4), gebildet durch Vereinigung von freien, überschüssigen $Ag^{\cdot}$-Ionen mit spurenhaft zugesetzten CrO_4''-Ionen.

Es bietet nun für die massanalytischen Operationen eine besondere Sicherheit und ermöglicht eine allgemeinere Anwendbarkeit, dass die Reagenslösungen durch andere in ihrer Wirkung völlig aufgehoben werden können. Die Messung darf also bezüglich des Endpunktes mehrmals vorgenommen werden, ohne Einbusse an Richtigkeit des Resultates, da sich die jeweiligen Überschüsse ausgleichen und

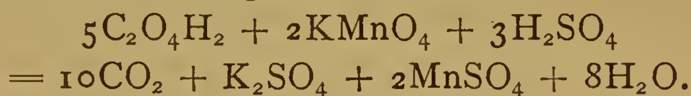
somit aus der Rechnung verschwinden. Diese Gegenlösungen müssen selbstverständlich auch den früher angegebenen Bedingungen entsprechen. Es stehen in dieser engen Beziehung:

1) Die Säuren und Basen, deren Menge durch das Fortbestehen je einer charakteristischen Färbung bis zum Neutralisationspunkte messbar wird.



$$H^{\cdot} + OH' = H_2O.$$

2) Kaliumpermanganat und Oxalsäure setzen sich gegenseitig in wässeriger Lösung bei Gegenwart von Schwefelsäure ($H^{\cdot}$-Ionen) in folgender Weise um:



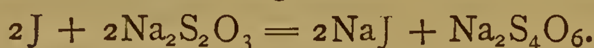
$$5C_2O_4H_2 + 2KMnO_4 + 3H_2SO_4$$
$$= 10CO_2 + K_2SO_4 + 2MnSO_4 + 8H_2O.$$



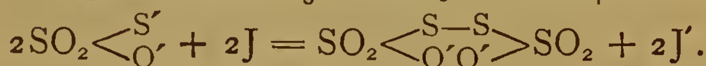
$$2MnO_4' + 5C_2O_4'' + 16H^{\cdot} = 2Mn^{\cdot\cdot} + 10CO_2 + 8H_2O.$$

Das Zeichen der Endreaktion oder des Überganges bildet die gerade eintretende Rötung oder Entfärbung.

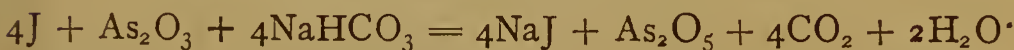
3) Jodlösung und eine Lösung von Natriumthiosulfat oder arseniger Säure (bei Gegenwart von Natriumbicarbonat).



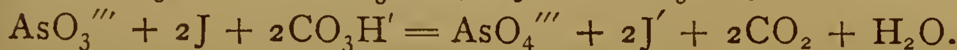
$$2J + 2Na_2S_2O_3 = 2NaJ + Na_2S_4O_6.$$



$$2SO_2{<}^{S'}_{O'} + 2J = SO_2{<}^{S-S}_{O'\,O'}{>}SO_2 + 2J'.$$



$$4J + As_2O_3 + 4NaHCO_3 = 4NaJ + As_2O_5 + 4CO_2 + 2H_2O.$$



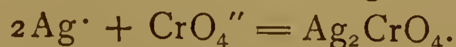
$$AsO_3''' + 2J + 2CO_3H' = AsO_4''' + 2J' + 2CO_2 + H_2O.$$

Die letzte oder erste Spur freien Jods wird durch Entfärbung oder Bläuung der Stärke mit äusserster Schärfe angezeigt.

4) Silber- und Chlornatrium- oder Rhodanammoniumlösung.

Die Endreaktion giebt hier:

a) ein geringer Zusatz von Natriumchromat durch auftretende oder verschwindende Fällung von Silberchromat:



$$2Ag^{\cdot} + CrO_4'' = Ag_2CrO_4.$$

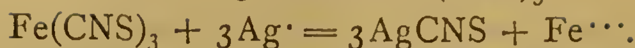


$$Ag_2CrO_4 + 2Cl' = 2AgCl + CrO_4''.$$

b) die Färbung von Eisenrhodanid oder deren Entfärbung.



$$Fe^{\cdots} + 3CNS' = Fe(CNS)_3.$$



$$Fe(CNS)_3 + 3Ag^{\cdot} = 3AgCNS + Fe^{\cdots}.$$

Die Verwendung dieser Lösungen kann in zweierlei Weise erfolgen, nämlich für:

Direkte Bestimmungen, wobei der zu untersuchende Körper durch langsamen Zusatz der Reaktionslösung von bekanntem Gehalt, Titer, bis zur völligen Beendigung der analytischen Reaktion quantitativ bestimmt wird.

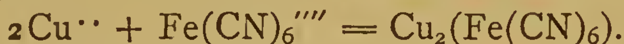
Indirekte Bestimmungen, Restanalysen, bei welchen die analytische Umsetzung nur durch einen Überschuss an Reagens vollständig zum Abschluss gebracht wird. Es ist der Überschuss an unveränderter Titerlösung durch eine Gegenreaktion zurückzumessen. Die Wechselbeziehung der beiden Titerlösungen gestattet dann das Volumen der thatsächlich verbrauchten, ursprünglichen Lösung als Differenz der beiden Werte zu finden. Titriert wurde hierbei nur der Rest der ersten Lösung. Als Titrieren wird das systematische Analysieren mit Lösungen von bekanntem Gehalte unter Verwendung von Indikatoren bezeichnet. Es ist nicht als eine besondere Art massanalytischer Bestimmungen zu betrachten, wenn die Titration in ihrem Endpunkte zur Kontrolle oder aus Versehen überschritten und um ein Gleiches durch Gegenlösung zurückgeführt wurde, da hierdurch lediglich aus den Einzelbestimmungen ein Mittelwert der Endablesung an Masslösung gewonnen wird. Man hat es hier ausschliesslich mit einer Wiederholung der Endeinstellung zu thun.

Ausser diesen, gleichsam umkehrbaren, massanalytischen Reaktionen können noch Vorgänge in den Bereich der volumetrischen Messung gezogen werden, welche nur in einem Sinne verlaufen oder ausgeführt werden. Als Indikator, als Zeichen der vollendeten Umsetzung dient in diesem Falle eine spezifische Reaktion auf die Titersubstanz. Diese Prüfung darf aber nicht in der Analysenlösung vorgenommen werden, da sonst ein Teil der Titerlösung der eigentlichen

Wirkung entzogen würde, sei es durch Fällung oder sonstige Veränderung; denn eine Rückverwandlung findet nicht statt. Man entnimmt daher der zu prüfenden Flüssigkeit mittels eines Glasstabes einige Tropfen und prüft in der sogenannten Tüpfelprobe mit dem spezifischen Reagens auf Titersubstanz.

Titerlösungen, welche unter diesen Bedingungen verwendet werden können, sind unter anderen:

1) Die Fehling'sche Lösung, eine alkalische Kupferlösung, die Oxydationswirkungen ausübt, wobei das Kupfer als Oxydul, Cu_2O, abgeschieden wird. Jede Spur noch gelöst vorhandenen Kupfers, also der Überschuss, ist in der Tüpfelprobe durch Ferrocyankalium nachweisbar:



$$2Cu^{\cdot\cdot} + Fe(CN)_6'''' = Cu_2(Fe(CN)_6).$$

2) Die Natrium- oder Kaliumnitritlösung, aus welcher durch freie Säure salpetrige Säure entwickelt wird, welch' letztere von aromatischen Aminen sofort unter Bildung von Diazoverbindungen gebunden wird und damit ein Mass für deren prozentuale Zusammensetzung abgiebt. Überschüssige Nitritlösung weist man durch Betupfen von Jodkaliumstärkepapier mit einem Tropfen Analysenlösung nach, wobei Blaufärbung durch Jodstärke eintreten würde:



$$2NO_2' + 2J' + 4H^{\cdot} = 2NO + 2H_2O + 2J.$$

Prüft man allgemein die Genauigkeit der massanalytischen Operationen, so ergiebt die direkte Bestimmung die genauesten Resultate, während die Titrationen mit Tüpfelprobe eine gewisse Fehlerquelle bedingen. Die Restmethode nähert sich in der Güte ihrer Ergebnisse den direkten volumetrischen Messungen.

Was die Anwendbarkeit und Reaktionsfähigkeit der Masslösungen betrifft, so ist folgendes zu beachten:

1) Auf Titer eingestellte Säure- und Basenlösungen können vermöge des Neutralisationspunktes gegenseitig für die Gehaltsbestimmung an $H^{\cdot}$-, OH'-Ionen oder Anionen flüchtiger Säuren (CO_3'', CO_3H' etc.) dienen. Als Produkt der Reaktion bildet sich Wasser. Der Messbereich kann

erweitert werden dadurch, dass man Kationen (z. B. Erdalkalimetalle) mit CO_3''-Ionen fällt und das Carbonat mittels Restmethode durch Säuren misst oder direkt Kationen mit den OH'-Ionen einer titrierten Basenlösung bis zum Eintreten alkalischer Reaktion fällt (z. B. Aluminium in Alaunen etc.).

2) Titrationen mit aufeinander eingestellten Kaliumpermanganat- und Oxalsäurelösungen, welche nur in Gegenwart von Schwefelsäure auszuführen sind, betreffen die Überführung von $Fe^{\cdot\cdot}$- oder $Fe(CN)_6''''$-Ionen in $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$- bezw. $Fe(CN)_6'''$-Ionen. Es können aber auch Ferriverbindungen durch Titration (dem Volumen nach) und Umrechnung (dem Gewichte nach) bestimmt werden, wenn sie vorher durch Reduktion in Ferroverbindungen übergeführt werden. Auf Grund dieses Verhaltens lassen sich die beiden Oxydationsstufen im gegebenen Falle auch nebeneinander (d. h. nacheinander) bestimmen und Salpetersäure kann durch die Oxydationswirkung, welche sie in Gegenwart von Salzsäure auf Ferroionen ausübt, analysiert werden. Von anderen Vorgängen sei noch der Abbau der MnO_4'-Anionen durch salpetrige Säure oder Wasserstoffsuperoxyd unter Sauerstoffaufnahme oder -entwicklung erwähnt.

Die Oxalsäure findet ihre Verwendung bei Restanalysen, wie solche die Fällung von Calciumionen mit überschüssiger Säure in Gegenwart von Ammoniak, oder die Lösung von Braunstein in einem Gemisch von Oxalsäure und Schwefelsäure ist. Der Überschuss an Säure wird in beiden Fällen mit Permanganatlösung zurückgemessen.

3) Jodlösung ermöglicht die Oxydation verschiedener Anionen, z. B. SO_3'', AsO_3''', SbO_2', messend auszuführen. Der Übergang des Jods in den Ionenzustand erfolgt hierbei unter Zuhilfenahme von Wasser. Die Entladung der S''-Ionen des Schwefelwasserstoffes durch Jod lässt sich ebenfalls zu massanalytischen Zwecken verwenden.

Die Anwendung der Thiosulfat- oder arsenige Säurelösung beruht ausschliesslich auf ihrer Umsetzung mit Jod,

sei es, dass freies Jod direkt zu bestimmen ist, oder erst durch Hilfsreaktionen erhalten würde. Diese Hilfsreaktionen, welche vielseitige Bestimmungen zulassen, bestehen in der Entladung von J'-Ionen durch freie (Cl, Br) oder freigemachte Halogene. Es entwickeln beim Erwärmen mit Salzsäure Chlor und sind damit messbar: Superoxyde (z. B. MnO_2), Hypochlorite, Chlorate, Eisenchlorid. Die jeweiligen Berechnungen erfolgen gemäss den Reaktionsgleichungen.

4) Silberlösung wird zur Titration und Bestimmung von Cl'-, Br'-, J'-, CN'-Anionen benutzt, Chlornatriumlösung zu derjenigen von $Ag^{\cdot}$-Kationen.

5) Fehling'sche Lösung dient zur Analyse von Aldehyden, z. B. den Zuckerarten, wobei diese oxydiert werden.

6) Nitritlösung wird zur Bestimmung von Amidogruppen in aromatischen Verbindungen verwendet.

Der Praktikant gebe sich hiernach qualitativ einen Überblick der Wirkungsweise der Titriersubstanzen sowie der Indikatorreaktionen und stelle die Reaktionsgleichungen für obige Titrationsbeispiele auf.

Die *volumetrische Messung* wird bei diesen analytischen Arbeiten in Büretten, kalibrierten Glasröhren mit einem Glas- oder Quetschhahn oder einem seitlichen Steigrohr (Gay-Lussac-Büretten), zum Entleeren der darin befindlichen Lösungen, vorgenommen. Der jeweilige Stand der Flüssigkeiten wird, bei gerader Aufsicht, durch deren gekrümmte Oberfläche (Meniskus) und dem zugehörigen Skalenteil direkt gegeben oder bei Einstellungen zwischen den Teilstrichen mit letzter Annäherung geschätzt. Bei farblosen Flüssigkeiten wird der untere (durch Reflexion dunkler erscheinende), bei gefärbten Lösungen der obere Teil des Meniskus in seiner Mitte zur Ablesung gewählt. Das Ablesen kann ausserdem noch durch einen in die Bürette eingeschmolzenen Emaillestreifen (Fig. 9) oder durch einen

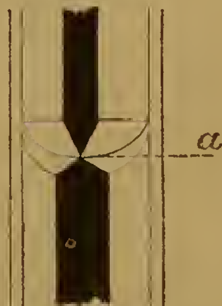


Fig. 9.

eingelegten Schwimmer oder durch einen an deren Rückwand verschiebbaren Streifen halb weissen, halb schwarzen Papieres dem Auge erleichtert und damit verschärft werden. Das Volumen der verbrauchten Titrierlösung ergiebt sich als Differenz zweier Ablesungen; bei öfters wiederholter Einstellung auf die Endreaktion mittels Gegenlösung ist der bezügliche Wert jedesmal um deren gesamten Volumenanteil (sei er direkt oder erst durch Umrechnung gleichwertig) zu vermindern.

Für das Bereiten der Titrierlösungen oder das Lösen und Einteilen der Substanzproben dienen nur auf einen bestimmten Volumenanteil geaichte Gefässe. Dies sind die Messcylinder und Kolben, ferner die Pipetten oder Saugröhren, welche auf Einguss oder Ausguss (die als Benetzung des Kolbens zurückbleibende Flüssigkeit ist bei der Aichung berücksichtigt, also ohne Einfluss) und auf Ausfluss oder Ausblasen geaicht sind. Die zulässigen Fehlergrenzen bei der Kalibrierung der Messgefässe sind folgende:

Kolben (auf Ausguss geaicht) von	2 l,	Fehlergrenze	1 ccm
	1 l		0,6 „
	0,5 l		0,3 „
	0,1 l		0,2 „

Für Kolben auf Einguss ist die Hälfte dieser Werte anzusetzen.

Pipetten von	1—2	ccm	Fehlergrenze	0,01 ccm
	10	„	„	0,03 „
	50	„	„	0,05 „
Büretten von	1—10	ccm	Fehlergrenze	0,02 ccm
	1—30	„	„	0,03 „
	1—50	„	„	0,05 „

Bei den Büretten darf ferner der Fehler desjenigen Raumes, welcher in zehn aufeinanderfolgenden kleinsten Teilabschnitten enthalten ist, nicht mehr als ein Drittel eines solchen betragen.

Die Aichungen selbst sind für eine Messung mit Wasser

von 15° oder 17,5° gerechnet. Den relativ geringen Fehler durch Temperaturschwankungen zeigen folgende Zahlen. Das spezifische Gewicht des Wassers beträgt bei:

$$17^{\circ} = 1{,}001031$$
$$20^{\circ} = 1{,}001615$$
$$\text{Differenz} = 0{,}000584 = \frac{1}{1700} \text{ des Wertes, also}$$
$$\text{bei } 1700 \text{ ccm} = 1 \text{ ccm Fehler,}$$
$$\text{bei } 100 \text{ ccm} = \frac{1}{17} \text{ ccm Fehler.}$$

Die Nachprüfung der Bürettenteilung wird in folgender Weise ausgeführt. Man verbindet die Bürette an Stelle der Ausflussspitze mit einer Kalibriervorrichtung, welche aus einer 2 ccm-Pipette besteht, die unterhalb des Teilstriches einen seitlichen Ansatz als Verbindungsrohr trägt. Beide Messvorrichtungen können durch je einen Quetschhahn abgeschlossen oder geöffnet werden; der obere Teilstrich der Pipette steht tiefer als der letzte Skalenteil der Bürette. Man füllt die Bürette und Röhren blasenfrei mit Wasser; das Wasser reiche genau bis an die untere Marke der Pipette. Man lässt nun abwechselnd aus der Bürette Wasser bis zur Füllung der Pipette zulaufen, notiert die Ablesung an ersterer und lässt hierauf das Wasser ablaufen, um eine erneute Messung an Pipette und Bürette vorzunehmen. Die beobachteten Unterschiede, die anzubringenden Korrektionen (z. B. + 0,02; + 0,03; —0,01 etc.)

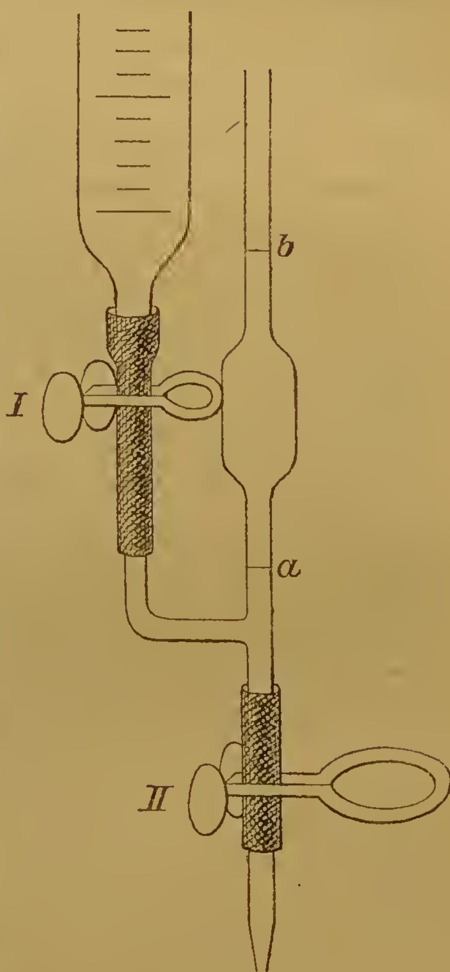


Fig. 10.

werden auf einem Streifen steifen Papieres aufgetragen, letzterer neben der Bürette befestigt und bei jeder Ablesung direkt eingerechnet oder für Zwischenwerte interpoliert.

Pipetten prüft man durch Ausfliessenlassen ihres Wasserinhaltes in eine normierte Bürette. Messkolben werden zu diesem Zwecke ähnlich aus der Bürette aufgefüllt.

Für derartige und überhaupt alle massanalytischen Messungen ist neben der Sicherung richtiger Volumeneinteilung die richtige Entleerung der benötigten und abgelesenen Volumina entscheidend. Es darf keine Benetzung der Messgefässe in Tropfenform, weder beim Entleeren entstehen, noch vor dem Einfüllen der titrierten Lösung vorhanden gewesen sein. Die Gefässwände müssen daher in dem einen Falle von jeder Verunreinigung (Fette etc.), welche ein Anhaften begünstigt, durch Ausspülen mit einer Mischung von Kaliumbichromat und Schwefelsäure und nachträgliches Waschen mit Wasser gereinigt werden. Störende Feuchtigkeit hingegen wird durch Spülen mit Alkohol und Äther und nachfolgendem Einblasen von Luft völlig entfernt oder einfacher durch Anteile der einzufüllenden Lösung hinweggewaschen. Aber auch die Art und Weise des Ausfliessens der Lösung ist von Einfluss auf die Volumenmessung, da von ihr die nachbleibende Benetzung abhängt. Bei raschem Ausfliessen ist letztere erheblich und ziemlich veränderlich, während sie unter einer bestimmten Geschwindigkeit (10 ccm in ca. 40 Sekunden) ein wenig veränderliches Minimum aufweist. Es ist ferner als Wesentlichstes zu beachten, dass bei dem Eintragen der Titrierlösung in die zu untersuchende Flüssigkeit, bei Ausführung der Reaktion, weder Lösung verloren gehe noch im Überschuss angewendet werde. An den oberen Gefässwänden oder der Bürettenspitze darf daher kein Tropfen der Titrierlösung unbenutzt hängen bleiben und die Flüssigkeit ist durch Rühren oder Umherschwenken gut durchzumischen, damit sich die Reaktion schnell

vollziehe. Das Eintragen der Lösung erfolgt je nach dem chneller oder langsamer erfolgenden Farbenumschlage des ndikators, zuletzt tropfenweise. Man sei wie bei allen Messungen im Anfang nicht zu vorsichtig, um die Geduld ür das letzte Ausmessen nicht zu verlieren. Sind bezüg-ich des zugesetzten Volumens Korrektionen anzubringen, da der Endpunkt überschritten wurde, so misst man mit Gegenlösung zurück und berechnet, wie früher angegeben. Bei unsicheren Endreaktionen ist ein mehrmaliges Einstellen ler Endreaktion zur Erlangung eines Mittelwertes angezeigt.

Die einschlägigen Arbeiten der Messung, das Ver-venden der Messkolben und Pipetten zum Herstellen von Lösungen, spezielle Vorrichtungen für rascheres Arbeiten, . B. das direkte Füllen der Büretten aus einem grösseren Behälter der Lösung (Fig. 11), das Titrieren aus Büretten

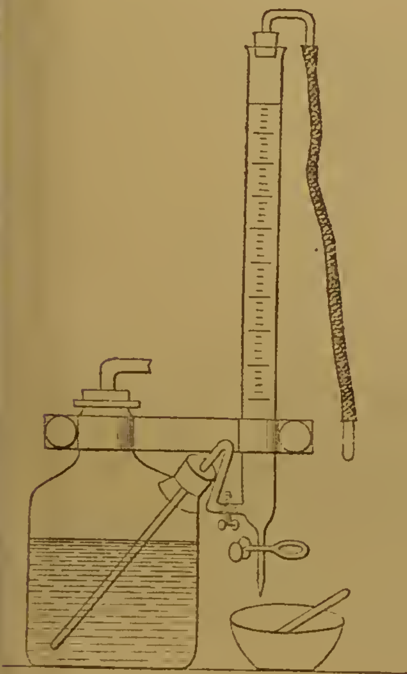


Fig. 11.



Fig. 12.

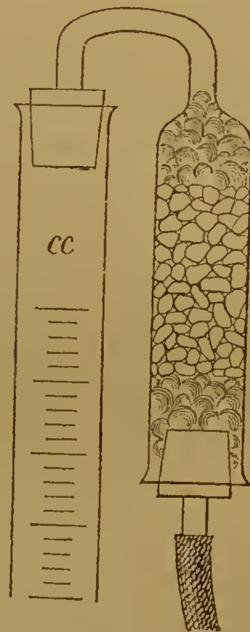


Fig. 13.

Fig. 12), welche eine Erweiterung mit einem bestimmten olumen (20 oder 30 ccm) tragen, das Aufsaugen in Pi-etten, das Abschliessen der Büretten (Fig. 13) etc. seien urch eine Unterweisung in praxi ergänzt.

Die **Lösungen**, welche die Reaktion bewirken und messen, müssen derartige Konzentrationen besitzen, dass sie ein rasches, genaues Arbeiten und ein leichtes Berechnen der Resultate ermöglichen. Die Zweckmässigkeit ist hier bestimmend; denn die Massanalyse soll die Mühe des jedesmaligen Abwiegens und Isolierens der einzelnen Substanzen vermeiden helfen. Es werden daher die Lösungen nach zwei Gesichtspunkten hergestellt:

1) Die *Normallösungen.* Gleiche Volumenanteile von Lösung und ihrer Gegenlösung heben sich in ihrer Wirkung auf, d. h. sie setzen sich nach einer bestimmten Gleichung vollständig miteinander um. Dieser Bedingung können die Lösungen nur entsprechen, wenn sie in gleichen Volumina solche Gewichtsmengen Reagens enthalten, dass sie bezüglich der Umsetzungsgleichung völlig gleichwertig, äquivalent sind. Man erhält daher Normallösungen, wenn äquivalente Gewichtsmengen an Reagens in der Volumeneinheit im Liter gelöst werden. Nach früher angegebenen Reaktionsgleichungen entsprechen sich:

1) Je 1 $H^{\cdot}$- und 1 OH'-Ion, z. B.:

NaOH (40 gr) und $\frac{H_2SO_4}{2}$ (49 gr) oder

HCl (36,5 gr) oder

$\frac{C_2O_4H_2 . 2H_2O}{2}$ (63 gr kryst. Oxalsäure) oder

$\frac{C_2H_4(CO . OH)_2}{2}$ (59 gr Bernsteinsäure) etc.

2) Je 1 J-atom (127 gr) und 1 Molekül Natriumthiosulfat (248 gr $Na_2S_2O_3 . 5H_2O$) und $^1/_4$ Molekül arseniger Säure ($\frac{198}{4} = 49,5$ gr).

3) Je 1 $Ag^{\cdot}$-Ion und 1 Cl'-Ion; also $AgNO_3$ (170 gr) und NaCl (58,5 gr).

Die Konzentration dieser Lösungen würde es mit sich bringen, dass die ermittelten analytischen Werte nur eine relativ geringe Genauigkeit besässen. Es würde z. B.

0,1 ccm Normalschwefelsäure 0,0049 gr Schwefelsäure enthalten und bei der Titration eine ähnliche Gewichtsmenge Base neutralisieren. Messbar wären also in letzter Instanz nur Intervalle von genanntem Umfang; jeder Tropfen Lösung brächte daher bei der Endreaktion schon einen wesentlichen Überschuss an Reagens. Aus diesem Grunde und der Löslichkeitsverhältnisse halber werden Lösungen von geringerer Konzentration, vorwiegend Zehntelnormallösungen $\left(\frac{n}{10}\right)$, angewendet. In diesem Falle entspricht z. B. 0,1 ccm $\frac{n}{10}$ Schwefelsäure = 0,00049 gr H_2SO_4; die Schätzung auf Bruchteile des Wertes ist alsdann auch in Übereinstimmung mit der Anordnung der analytischen Operation.

2) Die *Titerlösungen* oder empirischen Lösungen. Diese enthalten nur eine der leichten, praktischen Verwendung entsprechende Gewichtsmenge an Reagens, welche angenähert abgewogen und dann durch eine sogenannte Urprüfung genau festgestellt wird. Zur Vornahme der Urprüfung wird eine Probe chemisch reiner Substanz abgewogen und hierauf mit der Lösung titriert, in Reaktion gesetzt. Die verbrauchten Kubikcentimeter Lösung geben deren Titer an; es ist damit das Volumen bestimmt, welches einer festgesetzten Gewichtsmenge Prüfungssubstanz entspricht und damit nach Umrechnung mittels der Reaktionsgleichung auch die Gewichtsmenge an Titersubstanz.

Diese Angaben zeigen, dass Titerlösungen nur von chemisch leicht veränderlichen Substanzen hergestellt werden, bei welchen zur Kontrolle jederzeit leicht eine Nachprüfung ausführbar sein muss, z. B. die Einstellung der Kaliumpermanganatlösung auf 0,1 gr gelöstes Eisen oder 0,7 gr Ferroammonsulfat. Den Gegensatz zu ihnen bilden die Normallösungen, welche nur von völlig reinen und auch sonst wenig veränderlichen Substanzen hergestellt werden.

Sollten diese in der geforderten Weise nicht einander äquivalent sein, so sind die Reagentien qualitativ oder ebenfalls durch eine Ureinstellung zu prüfen.

Die zu untersuchenden Substanzen (ev. Lösungen) sind zur massanalytischen Reaktion nur in solcher Menge zu verwenden, dass für deren Titration nicht zu viel Lösung verbraucht wird. Gleichzeitig muss aber die Wägung genügend genau sein und Fehler durch Probenahme ausschliessen. Man wiegt zu diesem Zwecke eine grössere Menge der Substanz ab und löst diese in einem Messkolben zu einem geeigneten Volumen, welchem man dann aliquote Teile zur Messung entnimmt.

Die Umrechnung der Volumenmessungen an Titrierlösungen auf Gewichtsmengen der Analysensubstanz erfolgt entweder direkt auf Grundlage des gegebenen Titers, gleichviel ob dieser eine normale oder empirische Konzentration aufweist, oder unter Berücksichtigung der Reaktionsgleichung des analytisch verwerteten Vorganges. In dem ersteren Falle ist diese Umrechnung bereits bei der Titerstellung erfolgt, bei letzteren Titrationen ist erst auf Grund der Gleichung die Äquivalenzbeziehung aufzustellen, welche alsdann auch wieder durch einfache Multiplikation für die Volumina Reagenslösung die entsprechenden Gewichtsmengen Analysensubstanz finden lässt.

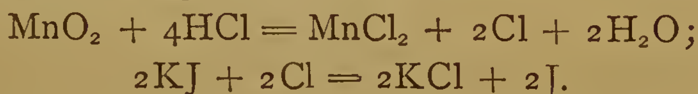
Die direkte Berechnung des Gewichtes, erhalten durch Multiplikation des Volumens (Anzahl der Kubikcentimeter) mit dem Gewichtstiter an Analysensubstanz, ist am allgemeinsten anwendbar bei den Neutralisationsvorgängen. Die Bildung von Wasser findet bei allen Neutralisationen statt und da die einwertigen $H^{\cdot}$- und OH'-Ionen gemäss der Definition äquivalent sind, so wird allgemein bei diesen Titrationen durch eine Normallösung die Analysensubstanz gleichsam als Gegenlösung ausgewertet. Die Umrechnung braucht also nur das Produkt aus Volumen und Titer, diesmal der Normallösung von *Analysensubstanz*, zu bilden.

Es ist dabei noch zu berücksichtigen, dass Normallösungen das Äquivalentgewicht Substanz im Liter gelöst enthalten, ihr Titer (die Gewichtsmenge) wird aber pro 1 ccm Lösung angegeben, da in dieser Einheit gemessen wird.

Gleich einfache Beziehungen bestehen für die Titration der Lösungen unbekannter Mengen von Eisen mit Kaliumpermanganat, von Jod mit $\frac{n}{10}$ Thiosulfat oder arseniger Säure, von Silber durch $\frac{n}{10}$ Kochsalz oder umgekehrt, von Amin durch Nitritlösung. Sie besitzen als Gegenlösung gleichsam schon ihren Gewichtstiter.

Die Berechnung der übrigen Massanalysen hat eine unabhängige chemische Reaktion noch mit der Reaktion der Titrierlösungen in rechnerische Beziehung zu bringen. Letztere bezweckt nur, festzustellen, wie viel Analysensubstanz auf 1 Volumenteil Titrierlösung zu rechnen und ihr gleich zu setzen ist. Wurden zur Titration nicht Normal-, sondern Titerlösungen verwendet, so muss die Gleichheit mit der Reaktion der Urprüfung aufgesucht werden; z. B.:

1) Braunstein wird mit Salzsäure bei Gegenwart von Jodkalium erwärmt, worauf das ausgeschiedene Jod mit $\frac{n}{10}$ Arsenige-Säurelösung titriert wird:



$$MnO_2 + 4HCl = MnCl_2 + 2Cl + 2H_2O;$$
$$2KJ + 2Cl = 2KCl + 2J.$$

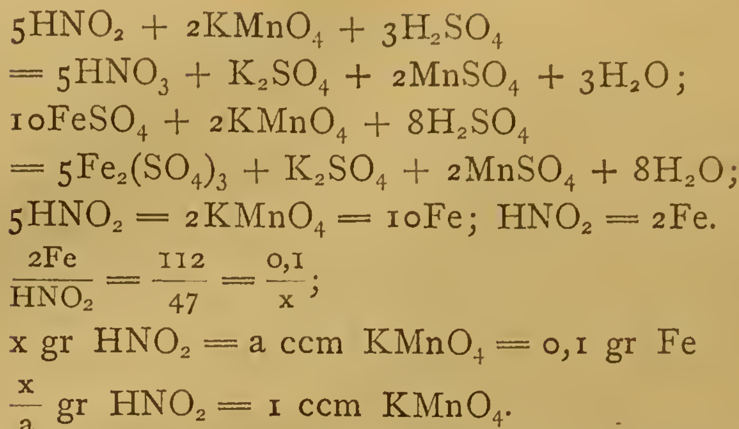
Gemäss der Reaktion sind gleichwertig:

$$2Cl = 2J;\ 1J = \frac{1}{2}MnO_2;\ \frac{n}{10}J = \frac{1}{20}MnO_2 = \frac{n}{10}As_2O_3;$$

$$\frac{1}{20}MnO_2 = \frac{87\,(gr)}{20} = 4{,}35 \text{ gr } MnO_2 = 1 \text{ Liter } \frac{n}{10}As_2O_3;$$

$$0{,}00435 \text{ gr } MnO_2 = 1 \text{ ccm } \frac{n}{10}As_2O_3.$$

2) Salpetrige Säure wird durch Kaliumpermanganat zu Salpetersäure oxydiert. Der Titer der Permanganatlösung sei gegen 0,1 gr Eisen eingestellt.



$$5HNO_2 + 2KMnO_4 + 3H_2SO_4$$
$$= 5HNO_3 + K_2SO_4 + 2MnSO_4 + 3H_2O;$$
$$10FeSO_4 + 2KMnO_4 + 8H_2SO_4$$
$$= 5Fe_2(SO_4)_3 + K_2SO_4 + 2MnSO_4 + 8H_2O;$$
$$5HNO_2 = 2KMnO_4 = 10Fe; \; HNO_2 = 2Fe.$$
$$\frac{2Fe}{HNO_2} = \frac{112}{47} = \frac{0,1}{x};$$
$$x \text{ gr } HNO_2 = a \text{ ccm } KMnO_4 = 0,1 \text{ gr Fe}$$
$$\frac{x}{a} \text{ gr } HNO_2 = 1 \text{ ccm } KMnO_4.$$

Die Umrechnung der Gewichtsmengen in Prozente der angewandten Substanzmenge erfolgt in üblicher Weise.

Der Praktikant übe sich unbedingt, die ihm bekannt gewordenen volumetrischen Analysen an Beispielen selbständig rechnerisch zu studieren, da er hiernach die praktischen Arbeiten wesentlich besser beherrschen wird.

Herstellung und Anwendung der Indikatorlösungen.

Es werden für alkalimetrische und acidimetrische Messungen folgende Indikatoren angewendet:

1) *Lackmus*lösung:

Käufliches Lackmus wird 3—4 mal mit Alkohol (85%ig) ausgekocht. Der nach Filtration zurückbleibende Lackmuskuchen wird mit Wasser über Nacht stehen gelassen, nachdem freies Alkali durch verd. Salzsäure entfernt wurde. Man giesst hierauf den ersten Auszug ab und bereitet alsdann in gleicher Weise die eigentliche Lösung. Die Lösung ist im offenen Gefässe aufzubewahren. Ein Tropfen $\frac{n}{10}$ Säure gebe den Umschlag.

Lackmuslösung ist ein guter Indikator für Titrationen von Lösungen der Alkali- und Erdalkalimetalle in Gegenwart von OH'-, S''-, SiO_3''-Ionen. Freie Kohlensäure und Borsäure beeinträchtigen den Farbenumschlag. Es tritt in diesem Falle nur eine Violettfärbung auf.

2) *Cochenille*lösung:

3 gr nicht gepulverter Cochenille werden mit $^1/_4$ Liter Alkohol (25 %ig) digeriert und die Lösung nach genügender Färbung abfiltriert.

Das Farbstoffion ist violettrot, das Molekül rotgelb. Der Farbstoff selbst ist ziemlich stark saurer Natur; es lassen sich daher schwache Säuren (z. B. Essigsäure etc.) nicht mit ihm titrieren, da die Lösung violett bleibt. Bei Titrationen von OH'- und CO_3''-Ionen giebt Cochenille einen deutlichen Farbenumschlag. Die Gegenwart von Eisen-, Aluminium- und Kupfersalzen bewirkt anormalen Farbenwechsel.

3) *Methylorange*lösung:

Man verwendet eine Lösung, welche 1 gr Farbstoff im Liter enthält.

Methylorange ist als nicht dissociierte Verbindung rot gefärbt, als Ion gelb. Es ist eine mittelstarke Säure und als solche in Lösung bereits zum Teil dissociiert. Eine Spur starker Säure hebt aber infolge seiner $H^{\cdot}$-Ionenkonzentration die Dissociation des Farbstoffes auf und an Stelle der ursprünglichen Mischfarbe tritt die Farbe des unzersetzten Stoffes. Der Indikator ist sehr geeignet für die Titrationen von Basen (selbst schwacher), da sein ausgeprägter Säurecharakter die Bildung beständiger, nicht hydrolysierter Salze und damit einen scharfen Farbenumschlag bedingt. Bei der Titration mit schwachen Säuren (z. B. organischen Säuren) wird hingegen der Neutralisationspunkt überschritten, da die Ionen des gebildeten Neutralsalzes die Dissociation der Säure zurückdrängen, letztere also nicht sofort auf den Indikator wirken kann. Für derartige Titrationen ist Methylorange ungeeignet.

4) *Phenolphtalein*lösung:

Als Indikatorlösung dient eine 1—3 %ige alkoholische Lösung.

Phenolphtalein zeigt sehr schwach saure Eigenschaften; es ist als Molekül farblos, als Ion intensiv rot. Der Indikator ist besonders für acidimetrische Messungen (spez. Oxalsäure) mittels starker Basen geeignet, ferner für die Titration starker Basen. Schwache Basen, z. B. Ammoniak, bilden mit Phenolphtalein Salze, welche der Hydrolyse unterworfen sind. Der für die Neutralisation charakteristische Umschlag in der Färbung tritt daher erst bei einem gewissen Überschuss von Base (z. B. NH_3) auf.

Freie Kohlensäure beeinträchtigt die Titrationen, da sie selbst unter Entfärbung auf Phenolphtalein einwirkt. Gegenwart von Ammonsalzen übt den vorstehend erwähnten schädlichen Einfluss.

5) *Stärke*lösung:

2 gr lösliche Stärke und 0,01 gr Quecksilberjodid werden mit Wasser zu einem dünnen Brei angerührt und hierauf in einen Liter siedenden Wassers eingetragen, wobei völlige Lösung eintritt.

Der Indikator-Farbstoff ist Jodstärke, welcher wässerige Lösungen intensiv blau färbt. (E = 1 : 3 500 000.) Das zu titrierende Agens, das Jod, bildet also den Indikator selbst.

6) *Jodkaliumstärkepapier.*

In eine Mischung von Stärke und Jodkaliumlösung werden Streifen Papier eingetaucht und nach genügendem Aufsaugen der Lösung getrocknet.

Die *Menge Indikatorlösung,* welche für eine Titration verwendet wird, beträgt 2—4 Tropfen pro 100 ccm Lösung; man vermeide ein zu intensives Färben. Den Einfluss zu reichlichen Indikatorzusatzes auf die volumetrische Messung zeigt folgende Zusammenstellung:

Indikator.	Lösungs-Verhältnis.	100 ccm Flüssigkeit enthalten:	Verbrauch an titrierter Lösung für den Farbenumschlag.
Phenol-phtalein	1 : 100 (Alkohol)	0,5 ccm Indikator-lösung	0,5 ccm $\frac{n}{100}$ KOH
Methylorange	1 : 200 Wasser	0,1 ccm	1 ccm $\frac{n}{100}$ HCl, 0,9 ccm $\frac{n}{100}$ NH_3.
Lackmus	1 : 10 „	0,2 ccm	0,05 ccm $\frac{n}{10}$ HCl, 0,1 ccm $\frac{n}{10}$ KOH.
Cochenille	1 : 80 „	0,5 ccm	3 ccm $\frac{n}{100}$ HCl, 2,8 ccm $\frac{n}{100}$ NaOH.

Die Anwendung zweier Indikatoren nacheinander für eine massanalytische Bestimmung findet bei mehrbasischen Säuren statt, da deren einzelne Wasserstoffatome in verschiedenem Grade dissociiert sind und daher auch verschieden auf die angegebenen Indikatoren wirken. So lässt sich z. B. Phosphorsäure mit Methylorange als eine einbasische, mit Phenolphtalein als zweibasische Säure titrieren; das dritte Wasserstoffatom der Säure ist infolge weitgehender Hydrolyse des Alkalisalzes nicht titrierbar. Der Unterschied beruht darauf, dass die Indikatoren eine verschiedene, aber bestimmte Konzentration von $H^{\cdot}$-Ionen brauchen, um in die nicht dissociierte Verbindung überzugehen, d. h. den Farbenumschlag zu geben. Analog lässt sich Kohlensäure einwertig (HCO_3') mit Phenolphtalein, zweiwertig (CO_3'') mit Methylorange titrieren.

Herstellung und Prüfung von Titrierlösungen.

Normallösungen für

1. *alkalimetrische und acidimetrische Messungen.*

Als Ausgangspunkt für die Darstellung der verschiedenen Lösungen dient $\frac{n}{10}$ Bernsteinsäurelösung. Bernsteinsäure ist eine zweibasische Säure, ihr Äquivalentgewicht beträgt daher die Hälfte des Molekulargewichtes $= \frac{118}{2} = 59$; ihre Löslichkeit in Wasser beträgt 1:16, so dass sich im Maximum nur eine halbnormale Säure herstellen liesse. Durch Vergleich mit dieser $\frac{n}{10}$ Säure können die nötigen Alkalilaugen von Normalgehalt hergestellt werden.

a) $\frac{n}{10}$ *Bernsteinsäure.*

Man wiege 5,9000 gr krystallisierte, chem. reine Bernsteinsäure ab, trage sie durch einen weiteren Trichter (mit kurzer Ansatzröhre) in einen Literkolben ein und löse sie unter Umherschwenken des Kolbens in ca. 500 gr Wasser. Ist dies erfolgt, so füllt man die Lösung genau bis zur Marke auf und schüttelt zur vollständigen Mischung genügend durch. Der Hals des Kolbens werde vor dem Eintragen der gepulverten Säure trocken gewischt und nach deren Hinabgleiten mit Wasser abgespült, um etwa anhaftende Teile in den weiten Teil des Gefässes zu bringen. In ähnlicher Weise werden sämtliche Titrierlösungen hergestellt.

b) $\frac{n}{10}$ *Kalilauge.*

Festes Kaliumhydrat ist eine hygroskopische und nicht genügend reine Substanz, um direkt eine Lösung von normalem Gehalt ($\frac{n}{10} = 5,6$ gr) herzustellen. Man löse daher

6,5—7 gr festes Kaliumhydrat im Mischcylinder zu einem Liter und verdünne später die Lösung nach Massgabe des Titers. Letzterer wird gefunden, indem man genau 10 ccm $\frac{n}{10}$ Bernsteinsäurelösung in ein Becherglas einträgt, mit Wasser etwas verdünnt, 1—2 Tropfen Phenolphtaleinlösung hinzusetzt und nun unter Rühren oder Umherschwenken Kalilauge bis zur gerade bleibenden Rötung einfliessen lässt. Die im Mittel von mehreren Einstellungen erhaltene Anzahl der verbrauchten Kubikcentimeter an Lauge giebt den Massstab für das Verdünnen der empirischen Lösung. Wurden z. B. je 9 ccm Basenlösung auf je 10 ccm der $\frac{n}{10}$ Säure verbraucht, so müssen zur Normalstellung 900 ccm Lauge auf 1000 ccm verdünnt werden, was in dem Mischcylinder vorzunehmen ist. Hierauf wird nochmals der Titer der Lauge eingestellt. Entsprechen dann 10 ccm Säure genau 10 ccm Base, so ist die Kalilauge zehntelnormal. Sollte die Lösung noch etwas zu konzentriert sein, so verdünnt man nach Massgabe des Titers, zu welchem Zwecke man das nötige Volumen Wasser aus einer Bürette abmisst und in den vorher getrockneten Messkolben giebt, hierauf mit der eben titrierten Lösung auffüllt und nochmals die Konzentration prüft. War hingegen die Lösung zu stark verdünnt worden, so ist wieder mit der stärkeren Lauge zu mischen und zwar nach folgenden Gleichungen, in welchen a die Anzahl der Kubikcentimeter der stärkeren, b diejenige der schwächeren Lösung pro 10 ccm $\frac{n}{10}$ Säure, ferner x und y die Volumina bedeuten, welche von den beiden Lösungen zur Normalstellung miteinander gemischt werden sollen.

$$x = a\ (b - 10)$$
$$y = b\ (10 - a).$$

Diese Werte werden erhalten als Auflösung der Gleichung:

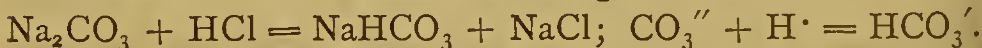
$$x + y = \frac{10\,x}{a} + \frac{10\,y}{b}.$$

c) $\frac{n}{10}$ *Salzsäure.*

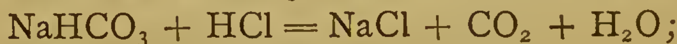
Diese Säure soll 3,65 gr HCl im Liter enthalten. Man verdünnt zur ihrer Darstellung 15—20 ccm reiner konz. Salzsäure auf einen Liter und nimmt Titerstellung und Mischung wie oben angegeben, nur hier gegen $\frac{n}{10}$ Kalilauge vor. Zur völligen Sicherheit und unabhängigen Kontrolle wird der Normalgehalt der Säure durch eine Urprüfung festgestellt. Zu diesem Zwecke stellt man sich eine

$\frac{n}{10}$ *Sodalösung* dar, welche 5,2925 gr reines Natriumcarbonat im Liter gelöst enthält. Das wasserfreie Carbonat wird am besten durch Erhitzen von Natriumbicarbonat auf 200—300° erhalten.

Zur Urprüfung der Salzsäure misst man ein bestimmtes Volum Sodalösung ab, titriert unter Phenolphtaleinzusatz mit der zu untersuchenden Salzsäure bis zur Entfärbung und fügt noch etwas mehr als das eben verbrauchte Volumen der Säure hinzu. Hierauf wird auf 70—80° kurze Zeit erhitzt, bis die freiwerdende Kohlensäure völlig entwichen ist. Man titriert alsdann mit $\frac{n}{10}$ Kalilauge zurück, bis gerade Rotfärbung der Flüssigkeit auftritt. Die Zersetzung der Soda durch die Salzsäure erfolgt in zwei Stufen:



$$Na_2CO_3 + HCl = NaHCO_3 + NaCl; \quad CO_3'' + H^{\cdot} = HCO_3'.$$



$$NaHCO_3 + HCl = NaCl + CO_2 + H_2O;$$



$$HCO_3' + H^{\cdot} = CO_2 + H_2O.$$

Die Berechnung und Verwendung des Resultates wird, falls die Säure nicht direkt schon zehntelnormal ist, in folgender Weise vorgenommen:

Angewandt: . . . . ccm $\frac{n}{10}$ Soda

. . . . ccm HCl

. . . . ccm $\frac{n}{10}$ KOH.

Verbraucht auf: 10 ccm $\frac{n}{10}$ KOH = ... ccm HCl,
iernach

. . . . ccm $\frac{n}{10}$ KOH = ... ccm HCl.

Thatsächlich verbraucht zur Titration
= . . . . . — — — = — · — · ccm HCl.

Gemäss der letzten Angabe wird das Mischen der alzsäure zur $\frac{1}{10}$ Normallösung wie früher vorgenommen.

d) n *Salzsäure.*

Die Normalsäure wird in ähnlicher Weise, nur mit der ehnfachen Menge (36,5 gr) an Chlorwasserstoff hergestellt.

e) $\frac{n}{10}$ *Ammoniak.*

Die Lösung soll 1,7 gr NH_3 im Liter enthalten. Man ereitet sich daher zuerst eine Lösung von 25 ccm konz. mmoniak in einem Liter Wasser und stellt gegen $\frac{n}{10}$ Salzäure, wie früher angegeben, ein.

f) $\frac{n}{2}$ *Ammoniak.*

Diese Konzentration (8,5 gr im Liter) ist die höchste berhaupt zulässige für Lösungen von einem normalen ehalte.

2. *Normallösungen für jodometrische Messungen.*

a) $\frac{n}{10}$ *Arsenige Säure.*

Man wiege 4,925 gr reine arsenige Säure in einem chälchen ab, löse sie in wenig Natronlauge und trage die ösung unter geeignetem Nachspülen in den Literkolben in. Hierauf säuert man mit Salzsäure an und bindet deren berschuss durch Zusatz von festem Natriumbicarbonat, elches auch vorher zur Prüfung auf die saure Reaktion folge seines Aufschäumens dienen kann. Die so vorgeichtete Flüssigkeit wird auf einen Liter aufgefüllt.

Bei Titrationen mit dieser Säure ist stets darauf zu achten, dass ein genügender Überschuss an Natriumbicarbonat vorhanden ist, um das für die Bindung der Arsensäure nötige Natrium zu liefern. Es sei daher immer noch ungelöstes Bicarbonat für diese Umsetzung vorhanden. Natriumcarbonat oder Natriumhydroxyd können das Bicarbonat nicht ersetzen, da sie Jod unter Bildung von Jodid und Jodat binden.

b) $\frac{n}{10}$ *Jodlösung.*

12,7 gr Jod werden in einem Wägegläschen abgewogen, dann in einer sehr konzentrierten Lösung von 25 gr Jodkalium unter Umrühren gelöst und hierauf im Mischcylinder mit Wasser auf 900 bis 950 ccm verdünnt. Diese empirische Jodlösung wird gegen $\frac{n}{10}$ arsenige Säurelösung eingestellt. Man misst zu diesem Zweck 20 ccm der letzteren ab und giebt reichlich Natriumbicarbonat sowie etwas klare Stärkelösung hinzu. Hierauf titriert man mit der Jodlösung bis zur auftretenden Blaufärbung, wobei eine Violettfärbung vorangeht, welche den Umschlag anzeigt. Ist der Titer der Jodlösung durch übereinstimmende Messungen festgestellt, so wird, wie früher angegeben, auf $\frac{1}{10}$ normal verdünnt.

Die Jodlösung ist vor Licht geschützt in braunen Flaschen aufzubewahren; trotzdem ist der Titer von Zeit zu Zeit nachzuprüfen. Bei den Titrationen ist zu beachten, dass träges Entfärben der Lösung durch Mangel von Natriumbicarbonat verursacht ist und eine Grünfärbung nur bei verdorbener Stärkelösung als Indikator auftritt. Das zum Lösen verwendete Jodkalium sei frei von Jodsäure. Man prüfe es daher mit verdünnter Schwefelsäure und Stärkelösung auf ev. freiwerdendes Jod:



$$5J' + JO_3' + 6H^{\cdot} = 6J + 3H_2O.$$

c) $\frac{n}{10}$ *Natriumthiosulfatlösung.*

24,8 gr abgepresstes Natriumthiosulfat ($Na_2S_2O_3 + 5H_2O$) erden mit Wasser zu einem Liter gelöst. Die Lösung ›llte direkt $\frac{1}{10}$ normal sein; sie wird zur Prüfung gegen e $\frac{n}{10}$ Jodlösung eingestellt, indem man zu 20 ccm der hiosulfatlösung, welche mit einigen Tropfen Stärkelösung ersetzt ist, Jod aus einer Glashahnbürette bis zur Blaurbung zufliessen lässt. Nach übereinstimmenden Resulten mehrerer Versuche wird der $\frac{1}{10}$ normale Gehalt einestellt und gelegentlich nachgeprüft.

Die Lösung ist vor Licht geschützt aufzubewahren.

3. *Normallösungen für Fällungsanalysen.*

a) $\frac{n}{10}$ *Chlornatriumlösung.*

Reines Chlornatrium wird im Platintiegel geschmolzen; on dem so getrockneten Salz wiegt man 5,85 gr ab und st sie in einem Liter Wasser.

b) $\frac{n}{10}$ *Silbernitratlösung.*

17,00 gr geschmolzenes Silbernitrat werden mit Wasser einem Liter (oder 8,5 gr in 500 ccm) gelöst. Besser es, nicht gleich auf das genannte Volumen vollständig ıfzufüllen, sondern erst eine Titerstellung bei wenig höherer onzentration vorzunehmen. Man kann dann auf normal nstellen, während man sonst eine empirische Lösung ıben würde, falls das verwendete Salz nicht 100°/₀ig war. ie Prüfung mit $\frac{n}{10}$ Chlornatriumlösung wird in folgender eise ausgeführt: Man gebe 10 ccm $\frac{n}{10}$ Chlornatriumlösung ein Becherglas, füge einige Tropfen Kaliumchromatsung bis zur Gelbfärbung hinzu und lasse alsdann Silbersung unter Umrühren zufliessen, bis die ganze Flüssigkeit

eben dauernd rot gefärbt erscheint. Wurde die Flüssigkeit vor der Titration gelinde erwärmt, so ballt sich der Niederschlag von Chlorsilber zusammen und damit ist die Färbung besser sichtbar. Die Bedingung der Normalstellung ist, dass je 10 ccm Silber- und Chlornatriumlösung sich entsprechen.

c) $\frac{n}{10}$ *Rhodanammoniumlösung.*

Man löse an Stelle der $\frac{1}{10}$ normalen Menge von 7,6 gr in diesem Falle 8 gr Rhodanammonium in Wasser und verdünne auf einen Liter. Die Prüfung der Lösung mit Silberlösung ist folgende: Man gebe 10 ccm Silberlösung, 5 ccm Eisenalaunlösung und 150—200 ccm Wasser in ein Becherglas und lasse nun Rhodanlösung unter Umrühren bis zur bleibend schwach leicht bräunlichen Färbung zufliessen. Da ein weiterer Zusatz die Endreaktion wenig steigert, so titriere man nachher zur Sicherheit und Kontrolle mit Silberlösung auf milchweiss zurück. Nach Massgabe dieser Titerstellung wird die Lösung auf den entsprechenden Normalgehalt verdünnt.

4. *Normallösung zum Diazotieren von Aminen.*

$\frac{n}{10}$ *Natriumnitritlösung.*

7,0 gr geschmolzenes Natriumnitrit werden mit Wasser zu 1 Liter gelöst. Die Lösung wird durch Titration mit Kaliumpermanganatlösung geprüft, wie später bei der Bestimmung von salpetriger Säure angegeben ist. Das Verdünnen auf den $\frac{1}{10}$ normalen Gehalt erfolgt, wie immer gemäss dem Titer.

Titerlösungen für

1. *oxydimetrische Messungen.*

Kaliumpermanganatlösung.

Eine annähernd $\frac{1}{10}$ normale Lösung wird erhalten rch Auflösen von 3 gr Kaliumpermanganat mit Wasser einem Liter. Für genauere Messungen empfiehlt es sich, r 1 gr des Salzes in diesem Volumen aufzulösen; die :erstellung gegen Eisen ergiebt in diesem Falle einen :rbrauch von 56,2 ccm Lösung pro 0,1 gr des Metalles.

Die Titerstellung der empirischen Lösung erfolgt auf und der Umsetzung mit einer gewogenen Menge von tallischem Eisen, oder von Ferroammonsulfat oder durch rbrauch eines bestimmten Volumens von $\frac{n}{10}$ Oxalsäure.

Titerstellung gegen 0,1 *gr gelöstes Eisen:*

0,1 gr (oder eine ähnliche, genau abgewogene Menge) ;en in Form von blankem, dünnen Draht (Blumendraht) rden durch allmählich gesteigertes Erwärmen mit ver-ınter Schwefelsäure in einem starkwandigen Erlenmeyer-ılben von 150—200 ccm Inhalt gelöst. Um eine Oxy-:ion des entstandenen Ferrosulfates zu vermeiden, leitet :n Kohlensäure im langsamen Strome über die Lösung :er schliesst die Öffnung des Kolbens durch ein soge-ınntes Bunsenventil oder eine Glaskugel mit Natrium-:arbonatlösung ab. Das Bunsenventil besteht aus einer rzen Glasröhre, über welche ein Kautschukschlauch, an ner anderen Seite einen Glasstab tragend, gestreift ist. :r Schlauch wird durch einen Längsschnitt mit einem alt für das Entweichen der Gase versehen, welchen man :h beendeter Reaktion durch tieferes Einschieben des ısstabes verschliesst.

Die Glaskugel bildet durch ein eingesetztes, gebogenes ısrohr einen Wasserabschluss. Wird beim Abkühlen der

Eisenlösung die obere Flüssigkeit teilweise zurückgesogen, so stellt die aus dem Bicarbonat freiwerdende Kohlensäure wieder den Druck und Abschluss her. Der Zweck dieser Vorrichtungen ist nur, die zu titrierende Flüssigkeit bei langsamer werdender oder beendeter Gasentwicklung und beim Abkühlen durch einen festen Verschluss oder Kohlensäure abzuschliessen.

Ist der Eisendraht völlig aufgelöst, so lässt man die Flüssigkeit abkühlen. Hierauf wird aus einer Gay-Lussac-Bürette oder einer Bürette mit Glashahn unter Umschwenken des Kolbens Permanganatlösung bis zur eben bleibenden, schwachen Rötung zugesetzt. Man beachte, dass hier, wie bei allen Titrationen mit Permanganatlösung, Schwefelsäure in genügendem Überschusse vorhanden ist. Hat man auf diese Weise durch 2 übereinstimmende Messungen die 0,1 gr Eisen entsprechende Anzahl Cubikcentimeter der Permanganatlösung direkt gefunden oder berechnet, so ist der Eisentiter dieser Lösung die pro einen Cubikcentimeter zu rechnende Eisenmenge. Z. B. 0,1 gr Eisen = 56 ccm Lösung; 1 ccm Lösung = 0,0056 gr Fe.

Für die Berechnung der übrigen Titer ermittelt man die 0,1 gr Eisen entsprechende Gewichtsmenge der zu titrierenden Substanz und dividiert diese durch die Anzahl der für die Ureinstellung verbrauchten Cubikcentimeter.

Titerstellung gegen 0,7 gr gelöstes Ferroammonsulfat.

7 gr Ferroammonsulfat ($FeSO_4(NH_4)_2SO_4 + 6H_2O$) werden in 500 ccm Wasser gelöst und der Lösung für jede Titereinstellung 50 ccm entnommen, oder man wägt verschiedene Proben von 0,7 gr Salz ab. Man titriert unter Zusatz von verd. Schwefelsäure, wie früher angegeben. 0,7 gr Salz entsprechen 0,1 gr Eisen, da sich ihre Molekulargewichte 392 und 56 wie 7 : 1 verhalten.

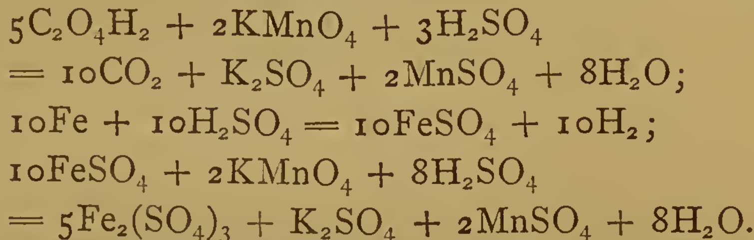
Titerstellung gegen $\frac{n}{10}$ Oxalsäure.

$\frac{n}{10}$ *Oxalsäurelösung.*

6,3024 gr reine, krystallisierte Säure $\left(\frac{C_2O_4H_2 + 2H_2O}{20}\right)$ erden mit Wasser zu einem Liter gelöst. Der Normal- :halt der Lösung muss durch Titration mit $\frac{n}{10}$ Alkali ıter Zusatz von Phenolphtalein kontrolliert werden, da die iurekrystalle oft geringe Anteile von Flüssigkeit einge- hlossen enthalten.

17,9 ccm $\frac{n}{10}$ Oxalsäurelösung werden mit verdünnter :hwefelsäure versetzt, auf 40—50° erwärmt und hierauf ıit der einzustellenden Permanganatlösung titriert. (Die rwärmung kann auch durch Zusatz von etwas konz. :hwefelsäure direkt bewirkt werden.)

0,1 gr Eisen = 0,1125 gr Oxalsäure = 17,9 ccm $\frac{n}{10}$ xalsäurelösung; denn nach folgenden Reaktionen sind Moleküle Oxalsäure 5 × 126 = 630 gleichwertig 10 tomen Eisen 10 × 56 = 560, also: 6,3 : 5,6 = 0,1125 : 0,1.



$$5C_2O_4H_2 + 2KMnO_4 + 3H_2SO_4$$
$$= 10CO_2 + K_2SO_4 + 2MnSO_4 + 8H_2O;$$
$$10Fe + 10H_2SO_4 = 10FeSO_4 + 10H_2;$$
$$10FeSO_4 + 2KMnO_4 + 8H_2SO_4$$
$$= 5Fe_2(SO_4)_3 + K_2SO_4 + 2MnSO_4 + 8H_2O.$$

Die Permanganatlösung ist vor Licht geschützt auf- ıbewahren; ihr Titer wird öfters nachzuprüfen sein. Die egenwart von freier Salzsäure oder Salpetersäure beein- ächtigt die Titrationen.

2. *Lösung für die Bestimmung von Kohlehydraten.*

Fehling'sche Lösung.

Diese alkalische Kupferoxydlösung oxydiert Kohle- ydrate so, dass z. B. auf 1 Äquivalent Traubenzucker ɔ Äquivalente Kupfer zu rechnen sind. Das Kupfer, elches durch die Weinsäure in Form eines komplexen nions in Lösung gehalten wurde, scheidet sich bei der

Reaktion als Oxydul ab. Es wurde nun die Konzentration der Fehling'schen Lösung empirisch so gewählt, dass ihre im Liter enthaltene Kupfermenge genau durch 5 gr Traubenzucker ausgeschieden wird. Da sich die Fehling'sche Lösung beim Aufbewahren zersetzt, so wird sie erst vor dem Gebrauche durch Mengen gleicher Teile einer Kupfervitriol- und einer alkalischen Seignettesalzlösung hergestellt.

a) Kupfervitriollösung.

34,636 gr reiner Kupfervitriol ($CuSO_4 . 5H_2O$) werden mit Wasser zu 500 ccm gelöst.

b) Seignettesalzlösung.

150 gr Salz ($C_4H_4O_6KNa . 4H_2O$) und 50 gr Natriumhydroxyd löse man mit Wasser zu einem halben Liter.

Der Titer d. h. der Kupfergehalt der Kupfervitriollösung wird elektrolytisch oder massanalytisch mittels Rhodanammonium (siehe diese Bestimmung) geprüft. 50 ccm Fehling'sche Lösung sollen 0,4412 gr Cu enthalten.

Der eigentliche Titer als Wirkungswert gegenüber Kohlehydraten wird durch vollständiges Reduzieren von 50 ccm Lösung mit der eben hinreichenden Menge von 1%iger Zuckerlösung ermittelt. Für die Titerstellung wird chem. reiner Traubenzucker oder Rohrzucker verwendet; letzterer ist vorher in Invertzucker überzuführen.

c) Traubenzuckerlösung: 10 gr reiner Traubenzucker werden mit Wasser zu einem Liter gelöst.

Invertzuckerlösung: 9,5 gr Rohrzucker löst man in 700 ccm heissen Wassers und erwärmt hierauf die Lösung nach Zusatz von 100 ccm $\frac{n}{10}$ Salzsäure (= 0,72 gr HCl) während 30 Minuten im kochenden Wasserbade. Alsdann wird die erkaltete Lösung mit titrierter Natronlauge neutralisiert und zu einem Liter aufgefüllt.

Titerstellung: Je 25 ccm Kupfer- und Seignettesalzlösung werden in einer tiefen Porzellanschale miteinander vermischt und zum Sieden erhitzt. Man erwärmt nun so

dass gerade ein Sieden nicht mehr stattfindet und lässt jetzt die Zuckerlösung aus einer Bürette an einem Glasstab auf die Oberfläche der Flüssigkeit fliessen. Man wartet nach jedem Zusatz von Lösung 5—6 Sekunden, ob sich ein leichtes, gelb-grünliches Wölkchen von Kupferoxydulhydrat an der Oberfläche bildet. Hierauf rührt man die Flüssigkeit um und setzt solange Zuckerlösung in kleinen Anteilen zu, bis sich dieses Wölkchen nicht mehr zeigt, ein Zeichen dafür, dass die Reaktion beendet ist. Die nun entfärbte Lösung kann in einer filtrierten Probe nach dem Ansäuern mit Essigsäure zur Sicherheit durch Ferrocyankaliumlösung geprüft werden. Vorhandenes Kupfer würde eine Rotfärbung bewirken. Mit dieser Reaktion kann man die Titration auch unter Verwendung von Tüpfelproben zu Ende führen. Zu diesem Zwecke lässt man einen Tropfen Lösung auf einen doppelt gelegten Streifen Filtrierpapier fallen und prüft die untere Lage Papier mit Ferrocyankaliumlösung. Bei diesem Arbeiten ist die Flüssigkeit nach jedem Zuckerzusatz erst während 2 Minuten aufzukochen.

Der Titer selbst ist nach folgenden Angaben auszurechnen:

0,5 gr Traubenzucker (chem. rein) reduzieren in 1%iger Lösung 105,2 ccm Fehling'sche Lösung;

0,5 gr Invertzucker reduzieren in 1%iger Lösung 101,2 ccm Fehling'sche Lösung;

oder 50 ccm Fehling'sche Lösung sind gleich:

0,2376 gr Traubenzucker,

0,2470 gr Invertzucker.

Bei der Titerstellung wird der grösste Teil der anzuwendenden Zuckerlösung auf einmal zugesetzt, während die letzten Anteile nach dem Aufkochen in der angegebenen Weise zuzufügen sind.

Spezieller Teil.

Quantitative Bestimmung von Metallen. (Kationen.)

I. Metalle der Schwefelwasserstoffgruppe.

1. *Silber.*

Neutrale oder durch Sodazusatz abgestumpfte *Silberlösungen* werden mit einigen Tropfen Kaliumchromatlösung rot gefärbt und dann mit $\frac{n}{10}$ Chlornatriumlösung titriert, bis gerade Entfärbung eintritt.

Saure Lösungen versetzt man mit 5 ccm Eisenalaunlösung, verdünnt mit Wasser (auf ca. 150—200 ccm), wenn nötig, und lässt $\frac{n}{10}$ Rhodanlösung bis zur bleibenden schwachen Rotfärbung einfliessen.

1 ccm $\frac{n}{10}$ Kochsalzlösung = 0,0108 gr Silber = 1 ccm Rhodanlösung.

Metallproben löst man in Salpetersäure, 1 gr Metall erwärmt man mit 10 gr Salpetersäure auf dem Wasserbad, dampft nach beendeter Einwirkung nahezu vollständig ab und nimmt alsdann in Wasser auf.

Störungen verursachen bei den Rhodantitrationen Quecksilber, dessen Rhodanid unlöslich ist, und Kupfer, wenn es in grösserer Menge als bis zu 70% vorhanden ist, weil alsdann schwarzes Cuprirhodanid ausfällt.

Quecksilber entfernt man durch Glühen der Substanz.

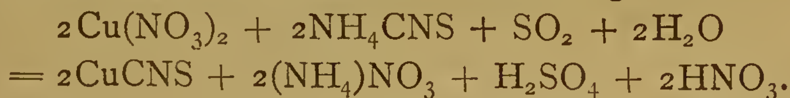
Bei Gegenwart von viel Kupfer titriert man bis zur starken Rotfärbung, filtriert dann den erhaltenen Niederschlag ab, erhitzt ihn mit wenig konz. Schwefelsäure im Sandbad und löst hierauf die Masse in Salpetersäure. Die vorhandene salpetrige Säure wird vertrieben und die alsdann verdünnte Lösung wie üblich titriert.

Wurde Kaliumchromat als Indikator verwendet, so dürfen nicht Metalle zugegen sein, welche Fällungen bewirken.

2. *Kupfer.*

Die Kupferlösung oder die in der nötigen Menge Salpetersäure gelöste Substanz wird etwas verdünnt, mit schwefliger Säure versetzt und hierauf in der Siedehitze mit einer bestimmten, im Überschuss zugesetzten Menge $\frac{n}{10}$ Rhodanammoniumlösung gefällt. Nach dem Abkühlen trägt man die Flüssigkeit in einen Halbliterkolben ein, füllt zur Marke auf und schüttelt um. Nach dem Absetzen des Niederschlages dekantiert man durch ein trockenes Filter und bestimmt in einem aliquoten Teil des Filtrates den Überschuss an Rhodanlösung. Zu diesem Zwecke wird die Lösung mit Salpetersäure (um die überschüssige schweflige Säure zu oxydieren) und konz. Eisenalaunlösung versetzt. Die stark rotbraun gefärbte Flüssigkeit entfärbt man mit einem gemessenen Überschuss an $\frac{n}{10}$ Silberlösung und misst wieder mit Rhodanlösung zurück, wobei sich nun die Endreaktion mit aller Schärfe einstellen lässt.

Die Differenz der gesamten, angewandten Menge von Rhodan- und von Silberlösung giebt die thatsächlich für die Titration verbrauchten ccm Rhodanlösung. Die Reaktion verläuft gemäss folgender Gleichung:



$$2\,Cu(NO_3)_2 + 2\,NH_4CNS + SO_2 + 2\,H_2O$$
$$= 2\,CuCNS + 2\,(NH_4)NO_3 + H_2SO_4 + 2\,HNO_3.$$



$$2\,Cu^{\cdot\cdot} + 2\,CNS' + SO_3'' + H_2O = 2\,CuCNS + SO_4'' + 2\,H^{\cdot}.$$



$$1\,Cu = 1\,NH_4CNS;\ 1\ \text{ccm}\ \frac{n}{10}\ \text{Rhodanlösung} = 0{,}00636\ \text{gr Cu.}$$

Erze oder hüttenmännische Erzeugnisse (z. B. Kupferstein) pulvert man und erwärmt hierauf eine Probe von 0,63 gr mit konz. Salpetersäure (sp. Gew. 1,4), verdampft deren zu grossen Überschuss und verdünnt mit Wasser. Vorhandene Schwefelsäure fällt man mit Baryumnitrat und

verfährt dann wie oben angegeben. Bei Anwendung von 100 ccm Rhodanlösung giebt die Differenz 100 — Anzahl der verbrauchten ccm Lösung sofort den Prozentgehalt an Kupfer.

Störungen treten bei Anwesenheit von Ag, Hg, Cl, Br, J, CN auf; diese müssen entfernt werden.

3. Die übrigen Metalle der Gruppe.

Hg, Pb, Cd, Bi, Sn, Sb, As.

Diese Metalle werden seltener massanalytisch bestimmt. Die für diese Zwecke anwendbaren Methoden beruhen auf folgenden Reaktionen:

a) Quecksilber.

Mercuroionen lassen sich durch die Chlorionen einer $\frac{n}{10}$ Chlornatriumlösung quantitativ fällen. Unlösliche Mercurosalze werden auf jodometrischem Wege gemessen:



$$Hg_2Cl_2 + 6KJ + 2J = 2HgK_2J_4 + 2KCl.$$

Mercuriionen werden erst durch Zusatz von alkalisch gemachter Ferrosulfatlösung reduziert. Nach dem Ansäuern bestimmt man das entstandene Chlorür jodometrisch.

b) Blei.

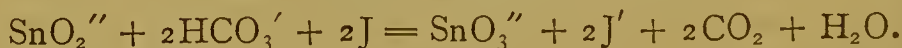
Bleiionen werden in neutraler Lösung durch Cr_2O_7''-Ionen gefällt, wobei ein Austüpfeln mit Silberlösung die vollendete Umsetzung erkennen lässt.

c) Zinn.

Stannoionen reduzieren Ferriionen. Die erfolgte Umsetzung wird mit Permanganatlösung gemessen. Jodometrisch lässt sich eine Zinnmenge nach folgender Reaktion bestimmen:



$$Sn^{\cdot\cdot} + 2OH' = SnO_2'' + 2H^{\cdot};$$



$$SnO_2'' + 2HCO_3' + 2J = SnO_3'' + 2J' + 2CO_2 + H_2O.$$

d) Antimon.

Das bei folgender Reaktion freiwerdende Jod wird gemessen:



$$SbCl_5 + 5KJ = SbJ_3 + 5KCl + 2J.$$

e) Cadmium, Wismut, Arsen.

Diese Metalle werden nicht massanalytisch bestimmt.

Der Praktikant übe sich bei diesen und ähnlichen Beispielen, sich die Einzelheiten der Ausführung dieser analytischen Methoden selbständig klar zu machen und prüfe alsdann seine Skizzen mit den Angaben umfassender Lehrbücher.

II. Die Metalle der Ammoniakgruppe.

Von diesen Metallen wird nur das *Eisen* massanalytisch bestimmt.

1. Ferroionen.

Die schwefelsaure Lösung oder die im Kohlensäurestrom mit verd. Schwefelsäure in Lösung gebrachte Substanz wird mit Permanganatlösung titriert, bis eben schwache Rötung eintritt.

Die Menge des gelösten Eisens erhält man durch Multiplikation des Eisentiters der Lösung mit der zur Titration verbrauchten Anzahl von Cubikcentimetern.

2. Ferriionen.

Für die Bestimmung von diesen Eisenlösungen lassen sich oxydimetrische und jodometrische Methoden anwenden, welche auf der Überführung der Ferri- in Ferroionen beruhen.

a) Reduktion mit Zink.

Die Lösung wird durch Zink und verd. Schwefelsäure in einem Erlenmeyer-Kolben unter Kohlensäure- oder Ventilabschluss reduziert. Die Reduktion unterstützt man durch gelindes Erwärmen und prüft, wenn die Lösung entfärbt ist, einen Tropfen davon als Tüpfelprobe mit Rhodankalium auf ev. noch vorhandene Ferriionen. Entsteht hierbei nur eine ganz schwache Rötung, so wird die Lösung abgegossen oder abfiltriert vom überschüssigen Zink, letzteres

mit Wasser gewaschen und die gesamte Flüssigkeit sofort mit Permanganatlösung titriert.

Das Zink kann der besseren Wirkung wegen als Stäbchen mit Platindraht umwickelt oder als gröberes Pulver (das durch Erhitzen auf 200° sprödgewordene Metall wird zerstossen) angewendet werden.

Die Eisenmenge berechnet man direkt aus dem Eisentiter der Permanganatlösung; erstere mit $\frac{10}{7}$ multipliziert, giebt das Gewicht an Eisenoxyd. $\left(\frac{Fe_2O_3}{2Fe} = \frac{160}{112} = \frac{10}{7}\right)$.

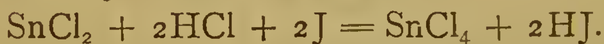
Man kann durch dieses Reduktionsverfahren auch Ferro- neben Ferriionen quantitativ bestimmen, wenn die Lösung zuerst direkt und dann nach Reduktion mit Zink titriert wird. Der erste Wert ist die als Eisenoxydul (FeO) zu rechnende Eisenmenge; die Differenz mit dem Gesamteisen ist auf Eisenoxyd (Fe_2O_3) umzurechnen.

b) Reduktion mit Zinnchlorür.

Stannoionen reduzieren Ferri- zu Ferroionen. Die Reduktion vollzieht sich rasch in der Siedehitze unter Entfärbung der Lösung, aber der Endpunkt der Reaktion ist schwierig genau zu treffen. Man überschreitet daher bei der Titration absichtlich den Endpunkt und misst den Überschuss an Zinnchlorürlösung mit Jodlösung zurück. Den Reaktionsverlauf zeigen folgende Gleichungen:



$$2FeCl_3 + SnCl_2 = 2FeCl_2 + SnCl_4.$$



$$SnCl_2 + 2HCl + 2J = SnCl_4 + 2HJ.$$

Für die Ausführung der quantitativen Bestimmung sind 3 titrierte Lösungen nötig.

1. eine Zinnchlorürlösung.

Man erwärmt 25 gr zerschnittenes Stanniol mit 50 ccm konz. Salzsäure und einigen Tropfen Platinchlorid im zugedeckten Becherglas während 2 Stunden. Zu dieser Mischung setzt man alsdann 150 ccm einer Mischung von mit dem gleichen Volumen Wasser verdünnter Salzsäure,

iltriert die Lösung von dem überschüssigen Zinn in einen Literkolben ab und füllt bis zur Marke mit Wasser auf.

2. eine Eisenchloridlösung.

10,04 gr Eisendraht (= 10 gr Eisen) löst man unter Erwärmen in 100 ccm konz. Salzsäure, verdünnt hierauf mit 100 ccm Wasser und trägt nach und nach 5 gr Kaliumchlorat ein. Die Lösung wird gekocht, bis vorhandenes freies Chlor völlig ausgetrieben ist, worauf man im Literkolben entsprechend verdünnt.

1 ccm Eisenchloridlösung = 0,010 gr Eisen.

3. eine Jodlösung.

Die Jodlösung kann $\frac{1}{10}$ oder $\frac{1}{100}$ normal oder von empirischem Titer sein.

Man stellt nun fest, in welchem Verhältnis die Zinnchlorür- und Jodlösung sich entsprechen. Zu diesem Zwecke werden 2 ccm Zinnchlorürlösung mit etwas Wasser verdünnt und nach Zusatz von Stärkelösung mit Jod titriert.

Andererseits bestimmt man den Wirkungswert zwischen Zinnchlorür- und Eisenchloridlösung. 50 ccm Eisenlösung werden in einer Porzellanschale mit etwas Salzsäure zum Sieden erhitzt und mit der zu prüfenden Zinnlösung, in dem Masse, als die Entfärbung fortschreitet, versetzt. Das Ende der Reaktion, die vollständige Entfärbung, lässt sich bei vorsichtigem Eintragen deutlich erkennen. Man kühlt nun die Flüssigkeit ab und titriert nach Zusatz von Stärkelösung den geringen Überschuss an Zinnchlorür- mit Jodlösung zurück und findet durch diese Korrektion das thatsächlich verbrauchte Volumen der Zinnlösung. Das letztere entspricht einem Gehalt von 0,5 gr Eisen; der Titer ergiebt sich durch Division.

Die Titration der zu analysierenden Eisenlösung wird genau wie die Ureinstellung der Zinnlösung vorgenommen.

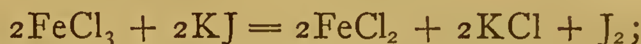
Erze, Mineralien (Brauneisenerz etc.) werden in folgender Weise in Lösung gebracht. 5 gr Substanz werden gelinde

geglüht und hierauf durch Erwärmen mit konz. Salzsäure (oder Sodaschmelze mit nachfolgendem Ansäuern) gelöst. Die Lösung verdampft man unter Zusatz von etwas Kaliumchlorat auf dem Wasserbad, nimmt den Rückstand wieder in Salzsäure auf und füllt im Messkolben mit Wasser zu 500 ccm auf. 50 ccm Lösung entsprechen 0,5 gr Erz, etc.

Die Zinnchlorürlösung verändert leicht ihren Titer, welcher daher öfters nachzuprüfen ist. Die Lösung wird vor Luftzutritt geschützt unter einem geeigneten Kohlensäureabschluss aufbewahrt und verwendet.

c) Reduktion mit Jodkalium.

Angesäuerte Eisenchloridlösung wird durch Jodkalium reduziert:



$$2FeCl_3 + 2KJ = 2FeCl_2 + 2KCl + J_2;$$



$$2Fe^{\cdots} + 2J' = 2Fe^{\cdot\cdot} + J_2.$$

Diese Reaktion lässt sich massanalytisch verwerten. Man trägt die Eisenlösung in eine Flasche ein, welche zur Hälfte mit Jodkaliumlösung gefüllt ist, und setzt wenig verd. Salzsäure zu. Hierauf lässt man die gut verschlossene Flasche eine Stunde lang stehen und titriert die so erhaltene jodhaltige Flüssigkeit nach Zusatz von Stärkelösung mit $\frac{n}{10}$ Thiosulfatlösung direkt oder unter Anwendung eines Überschusses indirekt.



$$1Fe = 1J = 1Na_2S_2O_3;$$

$$1 \text{ ccm } \frac{n}{10} Na_2S_2O_3 \text{ lösg.} = 0{,}0056 \text{ gr Fe.}$$
$$= 0{,}0080 \text{ gr } Fe_2O_3.$$

III. Die Metalle der Schwefelammoniumgruppe.

Von den Metallen dieser Gruppe (Mn, Zn, Co, Ni) eignen sich nur Mangan und Zink zur massanalytischen Bestimmung.

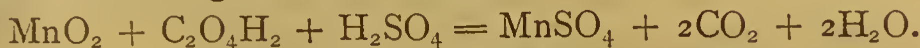
1. *Mangan.*

Mangan lässt sich aus seinen Lösungen durch Oxydation mit Kaliumchlorat als Superoxyd fällen:



$$Mn(NO_3)_2 + 2KClO_3 = MnO_2 + 2KNO_3 + 2ClO_2.$$

Letzteres zersetzt Oxalsäure in Gegenwart von Schwefelsäure nach folgender Gleichung:



$$MnO_2 + C_2O_4H_2 + H_2SO_4 = MnSO_4 + 2CO_2 + 2H_2O.$$

Um das Superoxyd vollständig zu lösen, wendet man eine gemessene, überschüssige Menge $\frac{n}{10}$ Oxalsäurelösung an und titriert die unangegriffene Säure mit Permanganatlösung zurück.

Die konzentrierte, stark salpetersaure Lösung wird in ier Wärme portionsweise mit Kaliumchlorat versetzt, so ange bei dem Eintragen des Salzes sich grüne Dämpfe ntwickeln. Ist die Reaktion beendet, so kocht man die Mischung 5—10 Minuten lang, verdünnt hierauf mit Wasser, iltriert das Superoxyd ab und wäscht es auf dem Filter ius. Der Niederschlag samt Filter wird in den ursprüngichen Kolben zurückgegeben, mit überschüssiger $\frac{n}{10}$ Oxaläurelösung (100 ccm) und verd. Schwefelsäure (25 ccm) ibergossen und die Mischung bis zur vollständigen Lösung les Superoxydes erwärmt. Alsdann titriert man den Säureiberschuss mit Permanganatlösung zurück.

$1C_2O_4H_2 = 1MnO_2$; 1 Äquivalent Oxalsäure = 1 Äq. Superoxyd $= \frac{MnO_2}{2} = 43{,}5$; 1 ccm $\frac{n}{10}$ Oxalsäurelösg. = 0,00435 gr MnO_2 = 0,00275 gr Mn.

Erze und Legierungen (Brauneisenerz, Eisenspat, Roheisen, Ferromangan etc.) sind bei einer Quantität von ,3—5,0 gr in 10 bis 50 ccm Salpetersäure (1,4 sp. Gew.) u lösen. Nach erfolgter Lösung erwärmt man noch, bis uftretende weisse Dämpfe eine für die weitere Operation ünstige Konzentration anzeigen. Die in Arbeit genommene Ianganmenge soll 0,27 gr nicht übersteigen.

Braunstein oder *Weldonschlamm:* 0,4350 gr Braunstein oder 10 ccm Weldon-Schlamm werden mit 100 ccm $\frac{n}{10}$ Oxalsäurelösung und 25 ccm verd. Schwefelsäure bis zur Auflösung des Superoxydes im bedeckten Becherglas erwärmt. Es bleibt hierbei ein Rückstand von Quarz, Gangart oder Gips; dieser muss eine helle Färbung zeigen, ehe man zur Titration des Säureüberschusses schreitet.

Zur Bestimmung des Manganoxydulgehaltes im Weldon-Schlamm wird das gesamte Mangan in Superoxyd übergeführt. Man löst zu diesem Zwecke 10 ccm der Probe durch Erwärmen mit konz. Salzsäure, dampft hierauf zur Trockene ab, nimmt den Rückstand in Wasser auf und versetzt in der Siedehitze mit klarer Chlorkalklösung in geringem Überschuss. Die Flüssigkeit wird noch kurze Zeit erhitzt, dann reduziert man entstandene Übermangansäure durch Zusatz von etwas Alkohol, filtriert das Superoxyd ab und wäscht es mit heissem Wasser aus, bis das Waschwasser keine Reaktion auf Jodkaliumstärkepapier mehr zeigt. Der Niederschlag wird, wie oben angegeben, analysiert.

Die Differenz der beiden Superoxyd-Bestimmungen giebt die MnO_2-menge an, welche auf MnO umzurechnen ist.

Jodometrische Bestimmung von Braunstein. 0,4350 gr Braunstein werden in einem geeigneten Kolben durch Erwärmen mit konz. Salzsäure zersetzt. Das entweichende Chlor wird in einer zu einem Drittel mit Jodkaliumlösung (1 : 10) beschickten Vorlage aufgefangen. Die Destillationsvorrichtung besteht aus einem Rundkolben mit Rücklaufrohr und einer Vorlage bestehend aus 2 miteinander verbundenen U-förmig gebogenen Glasröhren, welche an 2 Stellen Erweiterungen tragen. Die Vorlage wird durch Einsetzen in ein mit Wasser gefülltes Gefäss kalt gehalten. Das die Verbindung mit dem Destillationskolben herstellende Glasrohr ragt nicht in die Flüssigkeit der Vorlage hinein, sondern endet etwas oberhalb derselben. Die Destillatio

l in folgender Weise vorgenommen: Das die Substanz ıaltende Kölbchen wird zu zwei Dritteln mit konz. Salz·e beschickt, schnell mit der Vorlage verbunden und ırmt, bis ein Drittel der Flüssigkeit abdestilliert ist. ırend des Siedens lüftet man nun die Verbindung des :klaufrohres und vermeidet so ein Zurücksteigen der ung. Die vorgelegte Lösung wird im Messkolben ver-nt und ein aliquoter Teil mit $\frac{n}{10}$ oder $\frac{n}{100}$ arseniger Säure r Thiosulfatlösung titriert. Im letzteren Falle ist ein icktitrieren zu vermeiden.

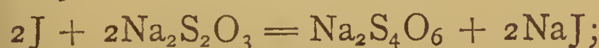
Die Reaktion verläuft gemäss folgenden Gleichungen:



$MnO_2 + 4HCl = MnCl_2 + Cl_2 + H_2O;$



$2KJ + 2Cl = 2KCl + 2J;$



$2J + 2Na_2S_2O_3 = Na_2S_4O_6 + 2NaJ;$



1 ccm $\frac{n}{10}$ Thiosulfatlösung = 0,00435 gr MnO_2.

2. *Zink.*

Zink wird aus seinen ammoniakalischen Lösungen durch vefelnatrium als weisses Sulfid gefällt:



$$ZnSO_4 + Na_2S = ZnS + Na_2SO_4.$$

Für diese Bestimmung sind 2 Lösungen von willkürlich ihltem Wirkungswert nötig:

a) Zinklösung. Eine Lösung von 44,1538 gr reinem, rockenen Zinkvitriol wird mit Ammoniak versetzt, bis entstandener Niederschlag wieder gelöst ist und hierauf inem Liter aufgefüllt. 1 ccm Lösung enthält 0,010 gr Zink.

b) Schwefelnatriumlösung. 5 bis 6 gr reines Ätznatron in 500 ccm Wasser zu lösen. Die Hälfte der Lösung mit Schwefelwasserstoff gesättigt und hierauf, mit der ren Hälfte vereint, einige Tage verschlossen stehen ge-n. Die filtrierte Lösung füllt man hierauf mit Wasser inem Liter auf.

Behufs Titerstellung der Sulfidlösung lässt man zu cm Zinklösung solange von dieser zufliessen, bis eine

Tüpfelprobe mit neutraler Nickelchlorürlösung einen schwarze Niederschlag bildet. Die Endreaktion kann auch mit „Polka papier“ aufgesucht werden, da dieses einen Überzug vo Bleicarbonat trägt, welcher, wenn man eine Probe der Flüssig keit über das schräg gehaltene Papier direkt wieder in da Gefäss zurückfliessen lässt, durch Braunfärbung übe schüssiges Sulfid sichtbar macht. Polkapapier ist das fü Visitenkarten dienende Glanzpapier.

Der Titer der Sulfidlösung ist öfters nachzuprüfen.

Aus *Zinkblende* und *Erzen* müssen, nachdem sie gelö worden sind, alle Metalle, welche mit Ammoniak komple Kationen (Ag, Pb, Cu, Cd, Co, Ni) bilden und Schwef natriumlösung verbrauchen, entfernt werden. Blei, Kupf Cadmium fällt man aus der sauren Lösung durch Schwef wasserstoff. Das Eisen wird, obwohl es nicht in die a moniakalische Lösung gehen würde, als basisches Ace abgeschieden, um ein Ausfällen kleiner Zinkmengen dem Eisenniederschlag zu vermeiden. Bei Gegenwart Kobalt und Nickel ist die Methode nicht anwendbar.

Man löst z. B. 1,0 gr Zinkblende (nur eisenhaltig) du Erwärmen in konz. Salzsäure und dampft alsdann u Zusatz von wenig Salpetersäure, welche oxydierend, lösend wirkt, nahezu vollständig ein. Der Rückstand in wenig Wasser aufgenommen, mit 2—3 gr Natriumac versetzt, worauf man die Lösung auf ca. 400 ccm verd und aufkocht, um vorhandenes Eisen auszufällen. N dem Erkalten spült man die Flüssigkeit in einen Halb kolben und füllt bis zur Marke auf. 250 ccm filt Zinklösung werden nach Zusatz von Ammoniak (siehe T stellung!) mit Sulfidlösung titriert.

IV. Die Erdalkali- und Alkalimetalle.

In der Gruppe dieser Metalle wird nur das Ca im eigentlichen Sinne massanalytisch bestimmt.

1. *Calcium.*

Calciumlösungen werden durch Oxalsäure in Gegenwart Ammoniak gefällt:



$$CaCl_2 + C_2O_4H_2 + 2NH_3 = CaC_2O_4 + 2NH_4Cl.$$

Man fügt überschüssige Oxalsäurelösung von bekanntem ıalt hinzu und misst nun entweder die im Niederschlag ıaltene Säure oder die in der Lösung verbliebene Säure ›erschuss) mit titrierter Permanganatlösung. Es ist aber acher, die Calciumlösung mit Ammoniak zu versetzen in der Siedehitze durch Ammoniumoxalatlösung ausıllen. Man lässt alsdann ca. 12 Stunden stehen, damit Niederschlag gröber krystallinisch wird, filtriert hierauf und wäscht mit heissem ammoniakhaltigen Wasser aus, im letzten Filtrate durch Chlorcalcium Oxalsäure nicht r nachzuweisen ist. Der Niederschlag wird in ein Bechergespült, das Filter auf dem Trichter zuerst mit verd. wefelsäure übergossen und hierauf mit heissem Wasser gewaschen. Die Flüssigkeit im Becherglas wird mit verd. wefelsäure versetzt und in der Wärme mit Permanganatng titriert.

$$0{,}1 \text{ gr Fe} = 0{,}1125 \text{ gr Oxalsäure} = 0{,}0357 \text{ gr Ca}$$
$$= a \text{ ccm } KMnO_4\text{-lösung.}$$

$$1 \text{ ccm Permanganatlösung} = \frac{0{,}0357}{a} \text{ gr Ca.}$$

Kalksteine, spez. dolomitische, löst man (0,5 gr Subz) in verd. Salzsäure und fällt nach Zusatz von Chlorıonium und Ammoniak mit Ammoniumoxalat.

$$1 \text{ ccm Permanganatlösung} = \frac{0{,}0892}{a} \text{ gr } CaCO_3.$$

Magnesiumcarbonat, ev. Beimengungen sind aus der erenz zu berechnen.

2. *Ammonium, Ammoniak.*

Aus Ammoniumsalzen wird durch Alkalien Ammoniak gemacht, welches durch Abdestillieren in titrierte, über-

schüssige Säure und Zurückmessen des Säureüberschusse quantitativ bestimmt werden kann:



$$NH_4^{\cdot} + OH' = NH_3 + H_2O.$$

Der Destillationsapparat besteht aus einem Rundkolbe welcher durch einen Kautschukstöpsel, in dessen Durc bohrungen ein Quecksilberabschluss und ein Ableitungsro (an einer Stelle einem Vorstoss ähnlich erweitert) eingese sind, abgeschlossen wird. Das Ableitungsrohr ist von eine Kühlmantel umgeben und trägt an seinem Ende eine V lage mit Tubus, welche ihrerseits noch mit einer Péligot'sch U-röhre verbunden ist. Letztere ist eine U-röhre mit 3 kug förmigen Erweiterungen und schmalen Verbindungsstück zwischen diesen. Dieser Destillationsapparat wird von d U-rohr aus an eine Wasserstrahlpumpe angeschlossen, da von dem Quecksilberverschluss eintretend, ein mäss Luftstrom die Destillation beschleunige und vervollstän

Die kugelförmige Vorlage wird mit ca. 40—45 $\frac{n}{10}$ Salzsäure, die U-röhre mit 50 ccm derselben Säure schickt. Die Säure ist durch einen Zusatz von Me orange rot gefärbt. Der Rundkolben enthält die zu d lierende Lösung und einige Siedeerleichterungen. Ist Apparat fertig zusammengestellt, so lässt man 3—4 Sta Kaliumhydrat in den Rundkolben gleiten und schliess rasch. Die Flüssigkeit erwärmt sich stark und wird s hin durch eine Flamme im Sieden erhalten. Die Vor sind während der Destillation zu kühlen. Ist die D lation genügende Zeit in Gang gewesen, so saugt ma durch den Apparat und prüft dann später, durch I des Rundkolbens, mit feuchtem, roten Lackmus- ode cumapapier, ob noch Ammoniak entweicht. Nach be ter Destillation titriert man den Überschuss der vorge Säure mit $\frac{n}{10}$ Ammoniak zurück.

1 ccm $\frac{n}{10}$ Salzsäure = 0,0018 gr NH_4 = 0,0017 gr

Ammonsalze. Ein bestimmtes Gewicht des Salzes wird zu 250 ccm gelöst und ein aliquoter Teil von ca. 0,05 bis 0,1 gr NH_4-gehalt in der angegebenen Weise destilliert.

Wässeriges Ammoniak. Man pipettiert eine bestimmte Menge ab und verdünnt sie im Messkolben für die Titration. Gleichzeitig ist das spez. Gew. des Ammoniaks zu bestimmen.

V. Wasserstoff- und Hydroxylionen.

a) Wasserstoffionen.

$H^{\cdot}$-Ionen vereinigen sich mit OH'-Ionen zu Wasser, ein Vorgang, welcher als Neutralisation bezeichnet wird. Lösungen mit einem bekannten Gehalt an OH'-Ionen können daher für die Säuremessung, die Acidimetrie verwendet werden. Solche Lösungen sind die $\frac{n}{10}$ Kalilauge, das $\frac{n}{2}$ Ammoniak etc. Je nach den zu untersuchenden Säuren ist der Indikator zu wählen.

Die *Säureproben* sind in einem Wägegläschen abzuwiegen, worauf man diese im Literkolben verdünnt und einen gemessenen Anteil titriert. In gleicher Weise können auch saure Salze (z. B. Bisulfat, Kleesalz, Weinstein etc.) bestimmt werden.

b) Hydroxylionen.

Die Bestimmung von Hydroxylionen ergiebt sich aus obigen Angaben. Für die Alkalimetrie werden $\frac{n}{10}$, $\frac{n}{2}$, n Säuren angewendet.

Lösliche Hydroxyde werden direkt titriert, unlösliche hingegen behandelt man mit einem Säureüberschuss und misst letzteren zurück.

Alkalische Laugen verdünnt man erst im Literkolben in geeigneter Weise, ehe man die Titration vornimmt. Die Proben werden abgemessen; es ist daher ihr spez. Gewicht festzustellen.

Gebrannter, gelöschter Kalk, Kalkmilch etc. bestimmt

man durch Titration mit Salzsäure. Die abgewogenen Proben sind ev., nachdem sie abgelöscht sind, im Literkolben fein aufzuschlämmen und zu verteilen, ehe man einen gemessenen Anteil der trüben Flüssigkeit zur Titration benutzt. Man kann auch kleine Mengen Substanz abwägen und vollständig titrieren.

Quantitative Bestimmung von Nichtmetallen und Anionenbildnern.

1. *Chlor.*

A) *Freies Chlor.*

Freies Chlor setzt bei Einwirkung auf Jodkaliumlösung eine ihm äquivalente Menge Jod in Freiheit:



$$Cl + J' = Cl' + J.$$

Es oxydiert ferner arsenige Säure in gleicher Weise, wie dies Jod thut. Auf diesen beiden Reaktionen beruht die

a) Bestimmung mit $\frac{n}{10}$ arseniger Säurelösung.

Ein bestimmtes Volum Chlorwasser wird mit gemessener, überschüssiger Säurelösung vermischt und darauf nach Zusatz von Natriumbicarbonat und Stärkelösung der Überschuss mit Jodlösung zurücktitriert.

1 ccm $\frac{n}{10}$ arsenige Säurelösung = 0,00354 gr Cl.

b) jodometrische Bestimmung.

Man lässt ein bestimmtes Volumen Chlorwasser eine Jodkaliumlösung einfliessen, entfärbt dann die Flüssigkeit mit überschüssiger $\frac{n}{10}$ Thiosulfatlösung und titriert den Überschuss mit Jodlösung zurück.

1 ccm $\frac{n}{10}$ Thiosulfatlösung = 0,00354 gr Cl.

Das Resultat wird in Grammen pro Liter angegeben.

NB. Das Chlorwasser ist durch Druck oder Ansaugen durch eine Saugpumpe in die Pipette zu bringen.

B) *Chloranionen, Chloride.*

Das Chlorid oder die chlorhaltige Substanz wird in —300 ccm Wasser gelöst und hierauf mit $\frac{n}{10}$ Silber-atlösung titriert. Wird Kaliumchromat als Indikator ge-lt, so misst man direkt; dient hingegen Eisenrhodanid diesem Zwecke, dann fügt man zu der mit Eisenalaun Salpetersäure (damit die Farbe des Eisenoxydsalzes chwindet) versetzten Flüssigkeit überschüssige Silber-ng und titriert mit Rhodanlösung zurück. (Siehe S. 292.)

1 ccm $\frac{n}{10}$ Silbernitratlösung = 0,00354 gr Cl.

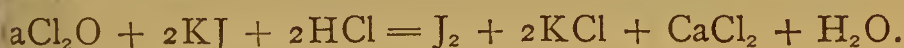
C) *Unterchlorige Säureanionen, Hypochlorite.*

Das hier vor allem in Betracht kommende Hypochlorit, Chlorkalk, kann in seiner Lösung durch Titration mit niger Säurelösung:



$$CaCl_2O + Na_3AsO_3 = Na_3AsO_4 + CaCl_2,$$

jodometrisch, nach Zusatz von Jodkaliumlösung be-mt werden:

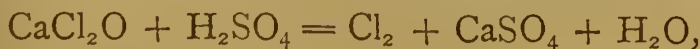


$$aCl_2O + 2KJ + 2HCl = J_2 + 2KCl + CaCl_2 + H_2O.$$

a) Bestimmung mit $\frac{n}{10}$ arseniger Säurelösung.

3,55 gr Chlorkalk werden mit Wasser zu einem gleich-sigen, dünnen Brei angerieben, welchen man alsdann inen Literkolben spült, zur Marke auffüllt und gut hschüttelt. 100 ccm der trüben Flüssigkeit werden 25—30 ccm der $\frac{n}{10}$ arsenigen Säurelösung unter be-ligem Umschütteln versetzt und hierauf austitriert, bis Tropfen der Flüssigkeit auf Jodkaliumstärkepapier keine färbung mehr erzeugt.

Die Zahl der verbrauchten Kubikcentimeter giebt zu-h den Prozentgehalt des Chlorkalks an wirksamem r (d. h. an durch Säure freizumachendem Chlor) an; gemäss der früheren und nachstehenden Gleichung:



$$CaCl_2O + H_2SO_4 = Cl_2 + CaSO_4 + H_2O,$$

wird die Chlorkalklösung gleichsam als Gegenlösung 100% wirksamem Chlor (1 Mol. Arsenit = 2 At. Cl) a gewertet.

b) Jodometrische Bestimmung.

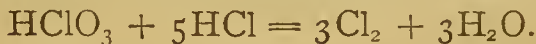
100 ccm der wie oben bereiteten Chlorkalklösu werden mit 10 ccm einer 10%igen Jodkaliumlösung u hierauf mit etwas überschüssiger Salzsäure versetzt. braunrote Flüssigkeit titriert man mit $\frac{n}{10}$ Thiosulfatlösu zuletzt unter Zusatz von Stärkelösung, bis sie farblos is

Der Gehalt an wirksamem Chlor ergiebt sich auch direkt.

Bei der Probenahme von Chlorkalk ist zu beach dass dieser hygroskopisch ist.

D) *Chlorsäureanionen*, *Chlorate.*

Chlorate entwickeln bei der Zersetzung mit Salzs freies Chlor, welches auf jodometrischem Wege zu messe



$$HClO_3 + 5HCl = 3Cl_2 + 3H_2O.$$

1 ccm $\frac{n}{10}$ arsenige Säurelösung = 0,00139 gr Cl

2. *Brom und Jod.*

Die Bestimmung des Broms und Jods in ihre schiedenen Formen ist derjenigen des Chlors völlig a

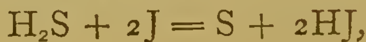
Bromide können auch jodometrisch analysiert w wenn man die Substanz mit Kaliumbichromat und Sc säure destilliert und das entweichende Halogen i kaliumlösung auffängt.

Freies Jod löst man für die Titration am be Jodkaliumlösung.

3. *Schwefel.*

A) *Schwefelwasserstoff, Sulfide.*

Schwefelwasserstoff setzt sich in verdünnter mit Jod in folgender Weise um:



$$H_2S + 2J = S + 2HJ,$$

während in konzentrierter Lösung infolge Oxydation Schwefelsäure gebildet wird.

Man fügt zu einem bestimmten Volumen des Schwefelwasserstoffwassers direkt oder nach geeignetem Verdünnen (100 ccm Lösung sollen höchstens 30 ccm $\frac{n}{10}$ Jodlösung verbrauchen) überschüssige Jodlösung und titriert mit Thiosulfat zurück. Die durch Schwefelabscheidung entstandene bläuliche Trübung der Flüssigkeit und die Jodstärkefärbung sind wohl zu unterscheiden. Nebenreaktionen werden völlig vermieden, wenn man die Flüssigkeit durch Zusatz von Natriumbicarbonat alkalisch hält.

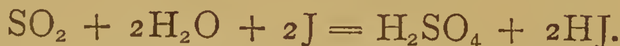
$$1 \text{ ccm Jodlösung} = 0{,}0017 \text{ gr } H_2S.$$

Lösliche Sulfide bestimmt man in gleicher Weise.

Unlösliche Sulfide werden mit verd. Salzsäure zerlegt. Der entwickelte Schwefelwasserstoff wird in Bicarbonatlösung aufgefangen und titriert.

B) *Sulfitanionen*, *Sulfite*.

Schweflige Säure wird in wässeriger Lösung durch Jod oxydiert:



$$SO_2 + 2H_2O + 2J = H_2SO_4 + 2HJ.$$

Der Prozentgehalt der schwefligen Säure darf bei der Titration nicht mehr als 0,15% betragen, wenn Nebenreaktionen vermieden werden sollen. Bei Gegenwart von Natriumbicarbonat, welches bis zur alkalischen Reaktion der Lösung zugesetzt wird, verläuft die Reaktion glatt.

Wässerige, schweflige Säure. Ein bestimmtes Volumen der Säure lässt man in Natriumbicarbonatlösung einfliessen und titriert es hierauf nach Zusatz von Stärkelösung mit $\frac{n}{10}$ Jodlösung.

$$1 \text{ ccm } \frac{n}{10} \text{ Jodlösung} = 0{,}0032 \text{ gr } SO_2 = 0{,}0040 \text{ gr } SO_3.$$

Lösliche Sulfite werden in gleicher Weise bestimmt.

Bisulfitlösungen (z. B. die Sulfitlaugen der Cellulosefabriken) müssen auf ihren Gehalt an Gesamt-Schwefliger

Säure und an neutralisierbarer Säure untersucht werden. Letztere ist die als saures Sulfit oder in freiem Zustande verhandene schweflige Säure. (Wirksame Säure.)

a) Gesamt-Schweflige Säure.

25 ccm Lösung werden auf 500 ccm verdünnt und hiervon 50 ccm nach Zusatz von Bicarbonat titriert.

b) Neutralisierbare schweflige Säure.

50 ccm obiger Lösung sind mit $\frac{n}{10}$ Kalilauge bei Gegenwart von Phenolphtalein zu titrieren.

$$1 \text{ ccm } \frac{n}{10} \text{ Kalilauge} = 0{,}0032 \text{ gr } SO_3.$$

Die Differenz der beiden Werte ergiebt den Gehalt an Monosulfit.

C) *Sulfatanionen, Sulfate.*

Neutrale Sulfatlösungen werden durch Chlorbaryum gefällt:



$$K_2SO_4 + BaCl_2 = BaSO_4 + 2KCl.$$

Die für die Reaktion verbrauchte Menge Chlorbaryum lässt sich bestimmen, wenn das Volumen Sodalösung, welches zur Ausfällung des überschüssigen Baryums nötig ist, bekannt ist.

Man verwendet als Massflüssigkeiten:

$\frac{n}{2}$ oder $\frac{n}{10}$ Chlorbaryumlösung (60,96 oder 12,2 g reines krystallisiertes Salz, $BaCl_2 + 2H_2O$, im Liter enthaltend).

$\frac{n}{2}$ oder $\frac{n}{10}$ Soda- und Salzsäurelösung.

Behufs Titration wird die neutrale Sulfatlösung einem Messkolben mit einem bestimmten Volumen Chlc baryumlösung gefällt, umgeschüttelt und sofort mit eine gleichen Anteil Sodalösung versetzt. Alsdann füllt man einem Liter auf, schüttelt gut um und filtriert durch trockenes Filter einen für die Titration mit Salzsäure nügenden Anteil.

Die Anzahl der thatsächlich verbrauchten Kubikce-

neter Sodalösung, mit 0,024 oder 0,0048 multipliziert, ergiebt das Gewicht an SO_4.

Das Verfahren wird für die Titration von schwefelsäurehaltigen Kalisalzen verwendet.

4. Stickstoff.

A) *Salpetersäureanionen, Nitrate.*

a) *Bestimmung nach Kjeldahl's Methode.*

0,2—0,5 gr Nitrat werden in einem Rundkolben (mit langem, schmalen Hals) in 15 ccm 6%iger Phenolschwefelsäure gelöst, worauf man 1—2 gr Natriumthiosulfat und nach dessen Zersetzung noch 10 ccm reine Schwefelsäure sowie ca. 1 gr Quecksilber einträgt. (Zusätze für N-haltige organische Substanzen: 5—10 gr $CuSO_4$, 2 gr P_2O_5, 10 ccm anhydridhaltige H_2SO_4.) Der Kolben wird dann im Sandbade 1—2 Stunden lang in schräger Stellung bis nahe auf die Siedetemperatur der Säure erhitzt. Ist eine klare Lösung erzielt worden, so lässt man erkalten, giesst in einen Rundkolben, welcher etwas Wasser enthält, ab und spült mit Wasser nach. Die Lösung, welche jetzt den gesamten Stickstoff in Form von Ammoniak enthält, wird, wie früher angegeben (siehe Seite 310), mit Alkalilauge destilliert. Der Destillierapparat selbst kann auch in folgender Weise angeordnet sein:

Der Destillierkolben (ein Erlenmeyer-Kolben) trägt als Verschluss einen doppelt durchbohrten Stöpsel mit einem in die Flüssigkeit eintauchenden Tropftrichter und einer zweifach im rechten Winkel gebogenen Glasröhre. Diese Glasröhre ist im aufsteigenden Teil (in ca. 20 cm Höhe) mit einer kugelförmigen Erweiterung versehen, um während der Destillation ein Mitreissen von Flüssigkeitsteilchen zu vermeiden. Das andere Ende der Röhre ist mit einem absteigenden Kühler, einem Zerstörungskolben und einer Péligot'schen Röhre als Vorlagen verbunden. Die Destillation selbst wird, wie früher angegeben, gehandhabt.

1 ccm $\frac{n}{10}$ Salzsäurelösung = 0,0062 gr NO_3.

b) *Bestimmung nach Pelouze.*

In einem kleinen Erlenmeyer-Kolben wird 1,0 gr reiner Eisendraht durch Erwärmen mit verd. Schwefelsäure gelöst. Der Kolben ist mit einem doppelt durchbohrten Stopfen verschlossen, um das Lösen im Kohlensäurestrom vorzunehmen. Die entweichenden Gase treten durch einen Wasserverschluss aus. Ist alles Eisen gelöst, so lässt man erkalten, lüftet hierauf den Verschluss, lässt ein Röhrchen mit 0,1—0,15 gr Substanz eingleiten, verschliesst und erhitzt ca. 15—20 Minuten über direkter Flamme. Man lässt die Flüssigkeit im Kohlensäurestrom erst erkalten, wenn die dunkle Farbe der Stickoxydverbindungen einer reinen, hellen Färbung gewichen ist. Die Lösung wird im Messkolben auf ein bestimmtes Volumen mit ausgekochtem Wasser aufgefüllt. In einem aliquoten Teile titriert man mit Permanganatlösung die unverändert gebliebene Ferroverbindung.

Ferrosulfatlösung wird durch Salpetersäure nach folgender Gleichung oxydiert:



$$6FeSO_4 + 3H_2SO_4 + 2HNO_3 = 3Fe_2(SO_4)_3 + 2NO + 4H_2O.$$

Die für die Reaktion verbrauchte Eisenlösung wird durch Titration indirekt gefunden.

Man rechnet für

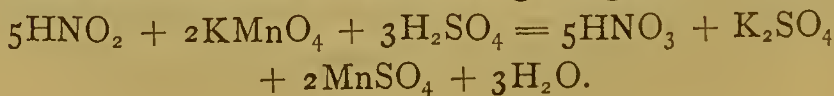
$$0{,}1 \text{ gr Eisen} = 0{,}0369 \text{ gr } NO_3.$$

B) *Salpetrigsäureanionen, Nitrite.*

Das Nitrit wird in viel Wasser (1 : 1000) gelöst und nach Zusatz von etwas Schwefelsäure mit Permanganatlösung bis zur beginnenden Rotfärbung titriert. Diese schwache Rosafärbung soll ca. 5 Minuten lang bestehen bleiben.

$$0{,}1 \text{ gr Eisen} = 0{,}041 \text{ gr } NO_2 = 0{,}034 \text{ gr } \frac{N_2O_3}{2}.$$

Die stattfindende Reaktion zeigt folgende Gleichung:



$$5HNO_2 + 2KMnO_4 + 3H_2SO_4 = 5HNO_3 + K_2SO_4 + 2MnSO_4 + 3H_2O.$$

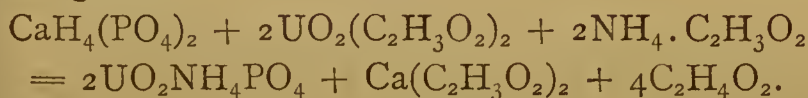
Nitroseschwefelsäure, Kammersäure werden in gleicher eise analysiert. Nur lässt man hierbei die Säure aus einer $^1/_{10}$ ccm geteilten Glashahnbürette tropfenweise einfliessen verdünnte, etwa 40° warme Permanganatlösung. Letztere hält 100—200 ccm ursprüngliche Lösung für die Tition von Nitrosen, 10 ccm für diejenige von Kammerıren nebst 25 ccm verd. Schwefelsäure und 200 ccm asser. Man fügt Säure hinzu, bis die Flüssigkeit eben färbt und klar ist.

Die Multiplikation von Volumen und spez. Gew. der rose giebt das für die Titration verbrauchte Gewicht Säure. Das Gewicht an salpetriger Säure (N_2O_3), wels der verbrauchten Permanganatlösung entspricht, wird Prozenten der untersuchten Säure angegeben.

5. *Phosphor.*

Phosphorsäureanionen, Phosphate.

Wasserlösliche Phosphate werden in Gegenwart von Amnsalzen durch Uranylsalzlösungen als Uranylammoniumosphat gefällt:



$$CaH_4(PO_4)_2 + 2UO_2(C_2H_3O_2)_2 + 2NH_4.C_2H_3O_2$$
$$= 2UO_2NH_4PO_4 + Ca(C_2H_3O_2)_2 + 4C_2H_4O_2.$$

Da das Ende einer derartigen Reaktion nicht direkt beobachten ist, so stellt man diese in einer kleinen obe, Tüpfelprobe, fest. Zu diesem Zwecke bringt man einen Tropfen Flüssigkeit und Ferrocyankaliumlösung ammen. Jede vorhandene Spur von überschüssigem ansalz wird durch das Entstehen eines braunroten Nieschlages von Uranylferrocyanid angezeigt. Bei diesem rfahren ist sehr vorsichtig vorzugehen; denn die Reaktion, che vorher noch nicht zu beobachten war, kann plötzı auftreten. Man thut daher besser, sogleich mit überüssiger Uranlösung zu fällen, da man in diesem Falle m Zurücktitrieren mit eingestellter Phosphorsäurelösung

das allmähliche Abnehmen und Verschwinden des Uranylferrocyanides beobachten kann.

Für die Phosphorsäuretitrationen sind folgende Lösungen nötig:

a) Uranlösung: 35 gr krystallisiertes Uranacetat werden in Wasser gelöst und nach Zusatz von 3,5 gr konz. Essigsäure mit Wasser zu einem Liter aufgefüllt. 1 ccm Lösung entspricht 0,005 gr P_2O_5.

b) Natriumammoniumphosphat-Lösung, 14,718 gr des krystallisierten Salzes ($Na_2NH_4PO_4 . 4H_2O$) enthaltend. 1 ccm Lösung = 0,005 gr P_2O_5.

Für Düngeranalysen wählt man besser eine Calciumphosphatlösung als Titerflüssigkeit.

7,5 gr reines Calciumphosphat ($Ca_3(PO_4)_2$) werden mit 5 ccm konz. Schwefelsäure (sp. G. 1,53) gemischt und einige Stunden lang gelinde erwärmt. Alsdann reibt man die Masse mit Wasser an und füllt zu einem Liter auf. Nach gutem Umschütteln wird die Flüssigkeit durch ein trockenes Filter abfiltriert. 1 ccm der Lösung enthält ca. 0,0033 gr P_2O_5; der eigentliche Titer ist gewichtsanalytisch durch eine Phosphorsäurebestimmung festzustellen.

c) Ammoniumacetatlösung: 100 gr Ammonacetat und 100 ccm Essigsäure (sp. G. 1,04) werden in Wasser gelöst und zu einem Liter verdünnt.

d) Ferrocyankaliumlösung: Eine konzentrierte Lösung des Salzes ist für die Titrationen jederzeit frisch zu bereiten.

Die *Titerstellung* der Uranlösung darf erst nach mehreren Tagen erfolgen. Man mischt zu diesem Zwecke 3[illegible] resp. 40 ccm Phosphatlösung mit 10 ccm Ammonacetat und ca. 20 ccm der Uranlösung; hierauf erwärmt man die Mischung bis nahe zum Sieden und vollendet die Titration auf kochendem Wasserbade unter Zuhilfenahme der Tüpfelprobe. — Man fällt zuerst in der Kälte, da sich aus konzentrierten Calciumphosphatlösungen in der Siedehitze leicht das Phosphat (als $CaHPO_4$) wieder abscheidet.

Die Titration der zu untersuchenden Lösung erfolgt n gleicher Weise.

Superphosphate: 20 gr Durchschnittsprobe werden in iner Reibschale mit kaltem Wasser angeschlämmt und im .iterkolben aufgefüllt. Man lässt unter öfterem Umschütteln Stunden lang stehen und filtriert alsdann durch ein :ockenes Filter. In 200 ccm des Filtrates wird die an ;isen und Aluminium gebundene Phosphorsäure durch Zuatz von 50 ccm Ammonacetatlösung gefällt. Hat sich der Jiederschlag klar abgesetzt, so filtriert man wiederum durch in trockenes Filter und titriert in 50 ccm Filtrat (= 40 ccm rsprüngliche Lösung) die Phosphorsäure. Das gefällte 'hosphat wird ausgewaschen, getrocknet und geglüht. Die Iälfte seines Gewichtes setzt man als „an Eisenoxyd und 'honerde gebundene Phosphorsäure" in Rechnung.

Diese Methode, den Gehalt an wasserlöslicher Phosphoriure zu bestimmen, ist nur anwendbar, wenn die an Eisen nd Aluminium gebundene Phosphorsäure nicht über 1% eträgt.

6. *Arsen.*

A) *Arsenige Säureanionen, Arsenite.*

Arsenitlösungen werden mit Jodlösungen titriert, wie :es bei der Titerstellung der letzteren (Seite 290) bereits ıgegeben ist.

Arsenmehl, Flugstaub: 0,4925 gr Substanz werden in 'atriumbicarbonatlösung, bis auf einen Rückstand von Thon, isenoxyd etc., unter Erwärmen gelöst. Nach dem Erkalten ɔült man die Flüssigkeit in einen Halbliterkolben; die ca. ɔo ccm betragende Lösung wird mit Salzsäure tropfeneise versetzt, bis Kohlensäureentwicklung eintritt. (Zerörung des neutralen Carbonates!) Man fügt dann noch ı. 50 ccm Bicarbonatlösung hinzu und füllt zur Marke auf. ɔ oder 100 ccm Lösung werden mit $\frac{n}{10}$ Jodlösung titriert. as Resultat wird in Prozenten arseniger Säure angegeben.

B) *Arsensäureanionen, Arseniate.*

Arseniate werden massanalytisch in gleicher Weise bestimmt wie Phosphate.

7. *Antimon.*

Antimonige Säureanionen, Antimonite.

Antimonige Säure wird der arsenigen Säure völlig analog mit $\frac{n}{10}$ oder $\frac{n}{100}$ Jodlösung titriert.

1 ccm $\frac{n}{10}$ Jodlösung = 0,00598 gr Sb = 0,0718 gr Sb_2O_3.

8. *Kohlenstoff.*

A) *Carbonatanionen, Carbonate.*

Carbonate werden durch Zersetzung mit titrierten Säuren gemessen.

a) Die Carbonatlösung wird direkt unter Zusatz von Methylorange mit $\frac{n}{10}$ Säure titriert.

b) Die Carbonatlösung wird in Gegenwart von Phenolphtalein durch überschüssige $\frac{n}{10}$ Säure zersetzt, die freigewordene Kohlensäure durch gelindes Erwärmen ausgetrieben und der Überschuss an Säure mit $\frac{n}{10}$ Alkalilösung zurücktitriert.

1 ccm $\frac{n}{10}$ Säurelösung = 0,0022 gr CO_2 = 0,0030 gr CO_3.

Lösliche Carbonate: Soda, Pottasche. 5,3 bezw. 6,91 gr der Probe löst man zu einem Liter und titriert einen bestimmten Teil (z. B. 25 ccm) wie angegeben.

Unlösliche Carbonate: Kalkstein, Mergel. 0,5 gr Substanz werden im Erlenmeyer-Kolben mit 100 ccm $\frac{n}{10}$ Salzsäure behandelt und hierauf nach dem Vertreiben der Kohlensäure mit $\frac{n}{10}$ Alkalilösung titriert.

c) Bestimmung von Carbonaten neben Hydroxyden.

1) Wasserlösliche Gemische.

Man bestimmt in einem Teile der Lösung die Gesamt-kalimenge durch Titration mit $\frac{n}{10}$ Säure und ermittelt in ıem gleichen Volumen das freie Alkali auf folgende Weise: e Lösung wird mit überschüssiger Chlorbaryumlösung ver-tzt, um alle Carbonationen zu fällen. Die Hydroxylionen nnen nun durch Neutralisation gemessen werden. Für e Titration des freien Alkalis wird $\frac{n}{10}$ Oxalsäurelösung d Phenolphtalein als Indikator gewählt. Die Oxalsäure opfenweise zugesetzt) greift das in der Flüssigkeit auf-schlämmte Baryumcarbonat nicht an.

Die Menge des freien Alkali ergiebt sich direkt aus r Titration, die Differenz der beiden Säuremengen wird f Carbonat umgerechnet.

2) Unlösliche Gemische.

In diesem Falle titriert man gleiche Anteile der Sub-nz mit $\frac{n}{10}$ Salzsäure (siehe oben) und $\frac{n}{10}$ Oxalsäure, wobei ztere nur das Hydroxyd neutralisiert.

cm $\frac{n}{10}$ Säure $= 0{,}0069$ gr $K_2CO_3 = 0{,}0053$ gr Na_2CO_3
$= 0{,}0050$ gr $CaCO_3$
$= 0{,}0056$ gr $KOH = 0{,}0040$ gr $NaOH$
$= 0{,}0037$ gr $Ca(OH)_2 = 0{,}0028$ gr CaO.

B) *Bicarbonatanionen, Bicarbonate.*

Bicarbonatlösungen werden durch einen Überschuss titrierter Alkalilauge in Carbonatlösungen verwandelt. e Carbonationen fällt man mit Baryumionen, worauf man Flüssigkeit auf ein bestimmtes Volumen auffüllt und in em gemessenen Teil der überstehenden, klaren Lösung überschüssige Alkali bestimmt.



$$NaHCO_3 + NaOH = Na_2CO_3.$$

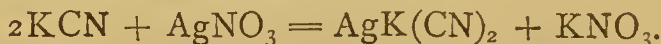
$$1 \text{ ccm } \frac{n}{10} \text{ Alkalilauge} = 0{,}0084 \text{ gr } NaHCO_3.$$

Bestimmung von Bicarbonaten neben Carbonaten. Die Lösung des Gemisches wird in gleichen Anteilen auf Gesamtalkali und Bicarbonatgehalt untersucht. Aus diesen Angaben lässt sich die Menge des Carbonates berechnen.

C) *Cyananionen, Cyanide.*

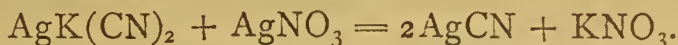
a) Direkte Bestimmung.

Silberlösungen werden durch Alkalicyanide gefällt, aber die Fällung löst sich immer wieder unter Bildung von komplexen Silbercyanid-Kationen auf:



$$2KCN + AgNO_3 = AgK(CN)_2 + KNO_3.$$

Sobald jedoch sämtliches Cyan in dieser Weise gebunden ist, bewirkt jeder weitere Zusatz von Silberlösung eine Abscheidung von Cyansilber:



$$AgK(CN)_2 + AgNO_3 = 2AgCN + KNO_3.$$

Man titriert daher Cyanid- oder alkalisch gemachte Blausäurelösungen, indem man Silberlösung zufliessen lässt, bis gerade eine schwache Trübung bestehen bleibt.

Unlösliche Cyanide müssen erst durch konz. Salzsäure zersetzt werden und zwar so, dass die frei werdende Blausäure in dem Masse abdestillieren kann, wie sie entsteht.

b) Bestimmung mit Silber- und Rhodanlösung.

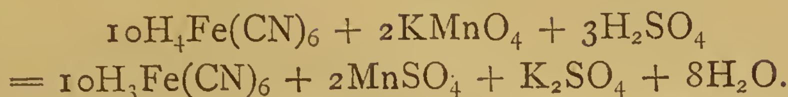
Die Cyanidlösung wird in einem Messkolben mit überschüssiger Silberlösung $\left(\frac{n}{10}\right)$ versetzt und hierauf zur Marke aufgefüllt. In der filtrierten Flüssigkeit ist das überschüssige Silber eines bestimmten Volumens nach Zusatz von Eisenalaunlösung und etwas Salpetersäure mit Rhodanlösung zurückzutitrieren.

D) *Rhodanwasserstoffanionen, Rhodanide.*

Die Bestimmung der Rhodanide erfolgt mittels titrierter Silberlösungen.

E) *Ferrocyanwasserstoffanionen, Ferrocyanide.*

Ferrocyanwasserstoffsäure wird durch Kaliumpermanganat in saurer Lösung zu der Ferriverbindung oxydiert.

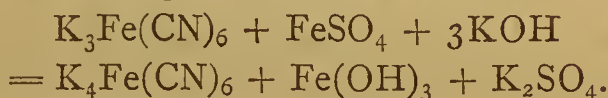


$$10H_4Fe(CN)_6 + 2KMnO_4 + 3H_2SO_4$$
$$= 10H_3Fe(CN)_6 + 2MnSO_4 + K_2SO_4 + 8H_2O.$$

Man löse die Substanz oder verdünne die Probe im erhältnisse von 1:1000 und säuere die Lösung mit Schwefel-ure kräftig an. Die Titration ist vorteilhaft in einer grossen orzellanschale vorzunehmen; als Titerlösung diene eine ver-innte Permanganatlösung (0,5 gr im Liter, da $5K_4Fe(CN)_6$ nem $KMnO_4$ entsprechen). Man titriert, bis die grünlich-elbe Färbung durch einen Stich ins Rötliche überschüssiges ermanganat anzeigt. Die Endreaktion ist nicht scharf zu eobachten, da die Flüssigkeit etwas getrübt wird.

Unlösliche Ferrocyanide, *Berliner Blau* etc. werden erst urch Behandeln mit Alkalilauge aufgeschlossen und nach em Filtrieren angesäuert, sowie titriert.

Ferricyanide müssen erst durch Zusatz von Ferrosulfat-sung und Alkalilauge reduziert werden:



$$K_3Fe(CN)_6 + FeSO_4 + 3KOH$$
$$= K_4Fe(CN)_6 + Fe(OH)_3 + K_2SO_4.$$

9. *Die übrigen Anionenbildner.*

Die massanalytische Bestimmung der Übermangansäure giebt sich aus dem früher Erwähnten. Chromsäure, ichromsäure können jodometrisch und oxydimetrisch ana-siert werden. Die Oxydationsstufen von Bor und Silicium erden nicht volumetrisch gemessen.

Analytische Bestimmung der wichtigsten Atomgruppen organischer Verbindungen.

1. *Die Hydroxylgruppe.* — OH.

Die Bestimmung der in einer chemischen Verbindung rhandenen Anzahl von Hydroxylgruppen wird ermöglicht urch deren Eigenschaft, Ester zu bilden, welche nach ihrer eindarstellung auf einen Gehalt an Säuregruppen durch

Verseifen mit titrierter Alkalilauge untersucht werden können. Zu diesem Zwecke wird in die Verbindung entweder der Acetyl- oder der Benzoylrest eingeführt. Die Ester lassen sich nach verschiedenen Methoden durch Einwirkung von Acetylchlorid, Essigsäureanhydrid, Eisessig oder Benzoylchlorid, dessen Brom- oder Nitroderivate, und von Benzoesäureanhydrid auf Hydroxylverbindungen darstellen. Das üblichste Verfahren der Veresterung ist folgendes:

Die zu untersuchende Substanz (ca. 10 gr) wird mit der gleichen Menge Natriumacetat und dem 2—3fachen Anteil an Essigsäureanhydrid während 1 bis 2 Stunden am Rückflusskühler zum Sieden erhitzt. Nach dem Erkalten giebt man etwas Wasser hinzu und erwärmt alsdann das Gemisch behufs Zerstörung des überschüssigen Anhydrides noch $^1/_4$ bis $^1/_2$ Stunde auf dem Wasserbade. Das Acetylprodukt wird hierauf im Scheidetrichter direkt abgeschieden oder aus seiner Lösung durch Ausschütteln mit Chloroform oder Benzol ausgezogen. Der Ester ist bis zur Erreichung neutraler Reaktion mit Sodalösung und dann mit Wasser zu waschen. Man trocknet ihn mit wasserfreiem Natriumsulfat und reinigt ihn durch Destillation oder Krystallisation (aus Essigäther), wenn dies angängig ist.

Die Verseifung des Esters wird mit alkoholischer Alkalilauge vorgenommen. Man erwärmt zu diesem Zweck in einem Kölbchen mit Steigrohr 1—2 gr Ester und 10 bi[s] 20 ccm alkoholische Halbnormal-Kalilauge $^1/_4$ bis 1 Stund[e] lang auf dem Wasserbade. Nach dem Erkalten und der Verdünnen der Flüssigkeit mit Wasser wird der Überschu[ss] an Alkali bei Gegenwart von Phenolphtalein mittels $\frac{n}{2}$ Sal[z]säure zurücktitriert.

Man bezeichnet nun mit „Verseifungszahl" die Anza[hl] Milligramme Kaliumhydroxyd, welche zur Verseifung v[on] 1 gr der acetylierten Substanz verbraucht werden. M[it] Hilfe dieser Zahl lässt sich einerseits das unbekannte Mo[lekulargewicht]

ulargewicht des Esters und Fettalkoholes nach folgender Proportion und Gleichung finden:

Molgew. d. Esters (x) : 56,1 (KOH) = 1000 : V (Verseifungszahl)

$$\text{Molgew. d. Alkoholes (x)} = \frac{56\,100}{V} - 42 \quad (42 = C_2H_2O)$$

Andererseits kann man bei bekanntem Molekulargewicht die Anzahl der in einer zu untersuchenden Substanz vorhandenen Hydroxylgruppen durch die Zahl der benötigten molekularen Mengen Kaliumhydroxyd mit nachstehender Gleichung erschliessen:

$$x\,KOH = \frac{\text{Molgew.} \times V}{1000}.$$

2. *Die Oxyalkylgruppe.* — OR.

Siehe die Bestimmung der Methylzahl von ätherischen Ölen.

3. *Die Carbonylgruppe.* $\overset{|}{\underset{|}{C}}O$.

Substanzen mit Carbonylgruppen vereinigen sich mit Phenylhydrazin zu Hydrazonen:



$$:CO + NH_2.NH.C_6H_5 = :C = N.NH.C_6H_5 + H_2O.$$

Wendet man für eine derartige Reaktion eine bestimmte Menge Phenylhydrazin an, so lässt sich nach vollendeter Umsetzung deren Überschuss durch Oxydation mit siedender Fehling'scher Lösung ermitteln. Hierbei wird der gesamte Stickstoff des Hydrazins freigemacht, während das Hydrazon unzersetzt bleibt.

Für die Ausführung der Bestimmung sind drei Lösungen nötig:

a) eine 5%ige Lösung von salzsaurem Phenylhydrazin,

b) eine 10%ige Lösung von Natriumacetat,

c) eine Fehling'sche Lösung, jeweilig hergestellt durch Mischen gleicher Volumina von Kupfer- und Seignettesalzlösung.

Die Dosen an Phenylhydrazin können auch jedesmal abgewogen werden.

Vor der eigentlichen Analyse ist der Titer der Phenylhydrazinlösung oder der Wirkungswert des festen Salzes zu bestimmen.

Man verdünnt zu diesem Zwecke 10 ccm Hydrazinlösung auf 100 ccm oder löst 0,5 gr Salz in dem gleichen Volumen und entnimmt der Lösung 50 ccm zur Titerstellung. Die Hydrazinlösung lässt man in 200 ccm siedende Fehling'sche Lösung eintröpfeln, wobei die Zersetzung und Entwicklung von Stickstoff in kürzester Frist vollendet ist. Für die Ausführung des Versuches ist folgende Anordnung zu treffen:

Die Fehling'sche Lösung wird in einem Kolben von 750 ccm — 1 l Inhalt erhitzt und hierauf aus einem zweiten Kolben, in welchem Wasser im Sieden erhalten wird, Dampf zugeleitet, um das Stossen der alkalischen Flüssigkeit zu vermeiden. Die Hydrazinlösung fliesst langsam, damit das Sieden im Kolben nicht unterbrochen wird, durch einen Tropftrichter direkt in die Flüssigkeit. Ihre letzten Anteile sind mit Wasser nachzuspülen. Der entwickelte Stickstoff entweicht durch ein Gasableitungsrohr und wird in einem Eudiometer unter Wasser (pneumatische Wanne) aufgefangen.[1]) Bevor jedoch die Zersetzung begonnen wird, ist die Luft vollständig aus beiden Kolben zu vertreiben. Entweicht dem Gasableitungsrohr ein lebhafter Dampfstrom, so prüft man nach einiger Zeit im Eudiometer, ob noch Luft aufsteigt. Ist dies nicht der Fall, so kann die Reaktion begonnen werden.

In das bei der Zersetzung erhaltene Volumen ist noch etwas Alkohol einzuspritzen, um den Stickstoff von beigemengten Benzoldämpfen zu reinigen. Zu diesem Zwecke bringt man das Eudiometer in einen teilweise mit Wasser gefüllten Standcylinder und lässt durch einen Scheidetrichter

---

[1]) Das Rohr ist an seinem Ende mit einem Kautschukschlauch überzogen, um es gegen ein Zerspringen zu sichern.

t angesetztem U-rohr, welches an seinem Ende eine feine fnung trägt, ca. 150—200 ccm Alkohol in den Stickstoff ıspritzen. Hierauf wäscht man in gleicher Weise mit ısser und liest das Volumen erst ab, nachdem das Eudio- ter in einen grösseren Standcylinder mit reinem Wasser bracht worden ist.

Nach Feststellung des Titers kann die zu untersuchende sung direkt mit derselben Fehling'schen Lösung zersetzt rden, da 200 ccm dieser Lösung ca. 150 ccm Stickstoff imachen. Das Hydrazon der gegebenen Substanz wird rch halbstündiges, gelindes Erwärmen mit der $^1/_2$ bis $_2$fachen Menge salzsauren Phenylhydrazins (je nach dem rbonylgehalt) und der $1^1/_2$fachen Menge an Natriumacetat gestellt. Das Reaktionsgemisch, welches ca. 50 ccm rägt, wird nach dem Erkalten im Kolben auf 100 ccm gefüllt. Von der Lösung werden 50 ccm zur Unter- hung entnommen. Sollte das Hydrazon unlöslich in sser oder verdünntem Alkohol sein, so ist die Reaktion amylalkoholischer Lösung vorzunehmen.

Die Menge des Carbonylsauerstoffes berechnet sich h folgender Gleichung, in welcher g das Gewicht des ewendeten Hydrazinsalzes, s das Gewicht der zu unter- henden Substanz, V das von 1 gr Hydrazinsalz ent- kelte Volumen Stickstoff ist. V_0 ist das auf O° und mm Druck reduzierte Volumen Stickstoff der unter- hten Hydrazonlösung.

$$O = (g . V - 2 V_0) . 0,001256 . \frac{15,96}{28,02} . \frac{100}{s} \%$$

$$O = (g . V - 2 V_0) . \frac{0,07178}{s} \%.$$

Die Berechnung kann auch auf Grund der thatsächlich brauchten Hydrazinmenge erfolgen.

4. Die Carboxylgruppe. —CO.OH.

Die Anzahl der in einer Verbindung vorhandenen Carboxylgruppen oder die Basicität organischer Säuren wird quantitativ bestimmt:

a) durch Titration der Säuren.

Eine abgewogene Menge Substanz, deren Molekulargewicht bekannt sein muss, wird in wässeriger oder alkoholischer Lösung mit $\frac{1}{10}$ Normalalkali titriert.

b) durch Analyse ihrer Metallsalze.

Für analytische Zwecke dienen vor allem die Silbersalze. Diese fallen fast immer wasserfrei und neutral aus, so dass sie für die Bestimmung der Wertigkeit vorteilhaft verwendbar sind. Man stellt sie durch Fällung wässeriger oder alkoholischer Lösungen der Natriumsalze mit Silbernitrat (in gleicher Weise gelöst) dar. Die ausgewaschenen und getrockneten Silbersalze werden zur Bestimmung ihres Metallgehaltes vorsichtig geglüht. Da der Glührückstand oft kohlehaltig ist, so wird er in Salpetersäure gelöst, worauf man die verdünnte, filtrierte Lösung mit Salzsäure fällt. Lichtempfindliche oder explosive Salze werden mit Salzsäure bezw. Schwefelwasserstoff zerlegt.

Die Art der Berechnung für Molekulargewichts- und Basicitätsbestimmung ist folgende:

Hatte die Elementaranalyse die Formel z. B. C_2H_4O ergeben und war der Silbergehalt des Salzes = 55,3 %, so gilt unter der notwendigen Annahme, dass die Substanz mindestens 1 Atom Silber (107,7) enthielt, die Proportion

$$55{,}3 : (100 - 55{,}3 = 44{,}7)$$
$$= 107{,}7 : (\text{gesuchtem Molekulargewicht} - 1)$$

Gesuchtes Molekulargewicht = 87 + 1 = $C_4H_8O_2$.

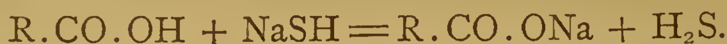
Es wäre nur noch das 2 oder 4fache dieser Formel als gegebene Möglichkeit zu betrachten. Jedes andere Multiplum ist ausgeschlossen.

Ist hingegen das Molekulargewicht gegeben z. B. 166 nd der Silbergehalt des Salzes zu 56,7% gefunden, so ann nur eine zweibasische Säure vorliegen; denn die Proortion giebt analog Obigem:

$$\frac{56,7}{43,3} = \frac{x}{166 - 1} \text{ (Molekulargewicht des Silbers)}$$

$$x = 216,0; \; 2 \times 107,7 = 215,4.$$

c) durch Umsetzung der Säure mit Alkalisulfhydrat. rganische Säuren wirken auf Sulfhydratlösung in folgener Weise ein:



$$R.CO.OH + NaSH = R.CO.ONa + H_2S.$$

Wählt man für diese Reaktion eine mit Schwefelwasseroff gesättigte Lösung und füllt man auch die nötigen Gesse mit diesem Gase, so wird jede durch die Substanz eigemachte Menge an Schwefelwasserstoff titrimetrisch beimmbar sein.

Die Sulfhydratlösung wird durch Sättigen von 10%iger alilauge mit Schwefelwasserstoff hergestellt. Die Alkaliuge ist vorher durch Aufkochen mit Barytwasser von ohlensäure vollständig zu befreien.

Die Zersetzung wird in einem kleinen Erlenmeyer-Kolben rgenommen. Dieser ist durch einen doppelt durchbohrten öpsel verschlossen und trägt ein kurzes Gasableitungsrohr, n die Gase in ein kleines Becherglas mit Alkalilauge zu ten, sowie ein kleines Röhrchen mit der Substanz und nen Glasstab in der anderen Bohrung. Das Röhrchen nach oben verjüngt und steckt mit diesem Ansatz in m unteren Teil der Bohrung, während der Glasstab, den schluss nach aussen bildend, darüber eingeschoben ist d bei weiterem Senken das Röhrchen in die Flüssigkeit len lässt. Das Röhrchen besitzt ausserdem eine seitliche fnung, damit auch dieser Raum mit dem Gas sich füllen an.

Für die Analyse verwendet man 0,5 gr der feinpulverten Substanz. Ist alles vorbereitet, so wirft man

ca. 0,2—0,3 gr Weinsäure oder Oxalsäure in die im Kolben befindliche Sulfhydratlösung, verschliesst schnell und bringt nach beendigter Gasentwicklung, welche die Luft verdrängen soll, das Ableitungsrohr in die vorbereitete Kalilauge. Man lässt nun die Substanz in die Lösung fallen und wartet, bis die Gasentwicklung (nach 1—5 Minuten) beendet ist. Das Becherglas wird hierauf durch langsames Senken entfernt und sein Inhalt sowie die am Gasableitungsrohr haftende Lauge in einem grösseren Glase auf ca. 500 ccm verdünnt und nach der Neutralisation mit Essigsäure durch Jodlösung titriert.

Gemäss der Gleichung entspricht:



$$1H = 1H_2S = 2J.$$

Der Quotient aus verbrauchter Jodmenge und dem doppelten Atomgewicht des Jods ($2 \times 126,5$) giebt das Gewicht des Carboxylwasserstoffes.

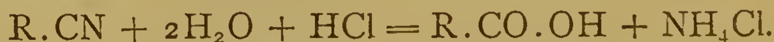
Die Bestimmung kann auch so ausgeführt werden, dass man das durch die Zersetzung verdrängte Gasvolumen misst und hieraus das Gewünschte berechnet.

Phenole, Alkohole sowie die Hydroxylgruppen von Oxysäuren reagieren nicht auf Sulfhydratlösung.

Auf die übrigen noch bestehenden Methoden für die quantitative Bestimmung der Carboxylgruppe sei hier nur hingewiesen. Der Praktikant übe sich an den kürzer und allgemein gehaltenen Beispielen, die Versuchsanordnung sowie die Art der Berechnung selbständig auszuarbeiten.

5. *Die Nitrilgruppe.* — CN.

Nitrile werden durch mehrstündiges Kochen mit Salzsäure verseift:



$$R.CN + 2H_2O + HCl = R.CO.OH + NH_4Cl.$$

Das bei der Reaktion gebildete Ammoniak ist in gewohnter Weise bestimmbar und giebt den Gehalt an Nitril. Manche Verbindungen sind direkt mit Alkali zu zersetzen, wenn dies nötig ist.

6. *Die Säureamidgruppe.* — $CO.NH_2$.

Die quantitative Bestimmung dieser Verbindungen wird öllig analog derjenigen von Nitrilen ausgeführt.

7. *Die Amidogruppe.* — NH_2.

a) Aliphatische Amine.

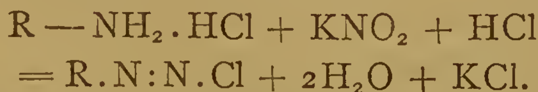
Diese Amine werden in Form ihrer Platindoppelsalze nalysiert. Man stellt sie durch Fällung der wässerigen der alkoholischen Lösung des Aminchlorhydrates mit Platinhloridlösung dar. Die Platindoppelsalze sind grösstenteils rystallinisch und wasserfrei. Sie sind als Salze der latinchlorwasserstoffsäure von folgender Zusammensetzung Amin . $H)_2PtCl_6$. Der Platingehalt wird als Glührückstand, er Chlorgehalt gewichtsanalytisch bestimmt.

Die Analyse kann auch in folgender Form vorteilhaft usgeführt werden:

Die abgewogene Substanzmenge wird in einer Platinchale mit Natriumalkoholatlösung (0,5—1 gr Natrium in —10 gr absol. Alkohol gelöst) übergossen, worauf der rösste Teil des Alkohols unter Umrühren auf dem Wasserad zu verdampfen ist. Der Alkohol des Rückstandes wird ngezündet, worauf man später noch die Schale über freier lamme erhitzt. Der Glührückstand (Pt, NaCl, Na_2CO_3, C) t in ein Becherglas zu spülen, mit Salpetersäure anzuuern und zu filtrieren. Das Filter wird verascht, um das latin zu bestimmen; die Lösung analysiert man bezüglich res Chlorgehaltes.

b) Aromatische Amine.

Diese Amine werden behufs quantitativer Bestimmung azotiert:



$$R—NH_2.HCl + KNO_2 + HCl$$
$$= R.N:N.Cl + 2H_2O + KCl.$$

Man fügt zu der abgewogenen Substanz die dreifache enge Salzsäure und verdünnt hierauf das Gemisch mit

Wasser. Die erhaltene Lösung oder die durch Ansäuern von Aminlösung entstandene feine Suspension wird mit Eis auf 0° abgekühlt und mit $\frac{n}{10}$ Nitritlösung (oder Lösung von willkürlichem Titer) versetzt, bis eine Tüpfelprobe auf Jodkaliumstärkepapier einen bestehen bleibenden Überschuss an salpetriger Säure anzeigt.

8. *Die Imidogruppe.* $= NH$.

Secundäre Amine werden durch mehrstündiges Kochen mit Salzsäure zerlegt. Das hierbei entstandene Ammoniak wird titrimetrisch bestimmt. Die Amine können auch mittels ihrer Doppelsalze analysiert werden.

9. *Die Hydrazingruppe.* $= NH.NH_2$.

Die Säurehydrazide werden durch kochende Fehling'sche Lösung verseift und oxydiert in der früher (siehe Carbonylgruppe) angegebenen Weise.

10. *Die Nitrogruppe.* $- NO_2$.

Nitroverbindungen werden durch überschüssige Zinnchlorürlösung quantitativ zu den entsprechenden Amidoverbindungen reduziert:



$$R.NO_2 + 3SnCl_2 + 6HCl = R.NH_2 + 3SnCl_4 + 2H_2O.$$

Die für die Reduktion thatsächlich verbrauchte Menge Chlorürlösung wird titrimetrisch bestimmt.

Die erforderlichen Lösungen sind:

a) eine Zinnchlorürlösung.

150 gr Zinn werden in konz. Salzsäure gelöst und nach dem Abgiessen vom etwaigen Rückstande und weiterem Zusatze von 50 ccm Salzsäure zu einem Liter aufgefüllt.

b) eine Sodalösung.

180 gr Solvay-Soda, 240 gr Seignettesalz im Liter enthaltend.

c) eine $\frac{n}{10}$ Jodlösung.

Nach Einstellung des Titers der Zinnchlorürlösung führt ın die Analyse in folgender Weise aus:

0,2 gr Nitroverbindung werden in einem 100 ccm-ölbchen mit 10 ccm der Zinnchlorürlösung eine halbe ınde im Wasserbade erwärmt. Nach dem Erkalten füllt ın die Flüssigkeit mit Wasser zur Marke auf, und titriert 10 ccm dieser Lösung, nach Zusatz von soviel Soda-ſung, dass der zuerst entstandene Niederschlag wieder löst worden ist, das unveränderte Zinnchlorür mit $\frac{n}{10}$ Jod-ſung.

Das Volumen der Jodlösung, welches dem für die duktion verbrauchten Zinnchlorür entspricht, ist nach gendem Verhältnis auf Gramm NO_2 umzurechnen:

ccm $\frac{n}{10}$ Jodlösung = 0,0059 gr Sn = 0,000765 gr NO_2.

Flüchtige Verbindungen sind in gleicher Weise im Einımelzrohr zu reduzieren.

Es sei hier noch angefügt, dass dem Praktikanten die spezielle Bestimmungen erforderlichen Masslösungen zur ırfügung gestellt werden sollen.

II. Gasanalyse.

Die quantitative Bestimmung von Gasgemischen beruht auf, dass die einzelnen Bestandteile nacheinander durch sungen von gewissen Reagentien gebunden werden ınen. Die infolge der Absorption entstandenen Voluıveränderungen des ursprünglichen Gases lassen die Zuımensetzung eines bestimmten Gasquantums erkennen. ıt man bei diesen Analysen von 100 ccm Gasgemisch so können die Volumenprozente der Bestandteile direkt elesen werden. Gewisse Gasarten (z. B. Stickstoff,

Wasserstoff, Methan etc.) bleiben bei diesen Messungen unabsorbiert zurück, da für sie keine geeigneten Absorptionsmittel bekannt sind. Diese Gase werden behufs ihrer Bestimmung, mit Luft oder Sauerstoff gemengt, in geschlossenen Gefässen verbrannt und, nach Kondensation oder Absorption ihrer Verbrennungsprodukte, durch die stattgehabte Kontraktion gemessen. Unverändert bleibt bei allen diesen Vorgängen nur der Stickstoff zurück.

Die Methoden der *Absorptionsanalysen* lassen sich in folgender Weise einteilen:

1. *Die direkte, gasvolumetrische Methode.*

Das Gasgemisch wird durch Schütteln mit besonderen Absorptionsmitteln nacheinander von seinen einzelnen Bestandteilen befreit. Nach beendeter Absorption liest man jedesmal das Volumen ab und bringt für jeden Bestandteil die Volumendifferenz in Anrechnung.

Die Absorptionsmittel werden in Form von Lösunge verwendet. Diese sind meist von solcher Konzentration dass sie mehrmals für die Zwecke der Absorption diene können. Letztere betrachtet man als beendet, wenn ei weiteres Durchschütteln mit der ursprünglichen oder e neuten Lösung eine Volumenveränderung nicht mehr he vorbringt. Es ist zu beachten, dass frische Lösungen o etwas höhere Werte für die Absorption ergeben, da sie e stärkeres Lösungsvermögen den Gasen gegenüber zeigen.

Die einzelnen Gasarten werden behufs Analyse n folgenden *Absorptionsmitteln* behandelt:

Sauerstoff wird vollständig absorbiert:

a) durch eine alkalische Lösung von Pyrogallussäu

Man bereitet diese durch Mischen der Lösungen v 5 gr Pyrogallussäure in 15 ccm Wasser und 120 gr Kaliu hydroxyd in 80 ccm Wasser. Die Lösung ist verschlos aufzubewahren; sie kann viermal zur Absorption verwen werden; die Temperatur sei hierbei nicht unter 15°.

kali darf nicht das mit Alkohol gereinigte Kaliumhydroxyd nutzt werden.

b) durch feuchten Phosphor.

Das Absorptionsgefäss wird mit dünnen Stangen von osphor vollgestopft und hierauf mit destilliertem Wasser füllt. Man formt den Phosphor am besten, wenn aus r unter Wasser von 50° geschmolzenen Masse mit einer nischen Röhre (2—3 mm Durchmesser) Anteile herausnommen und in kaltem Wasser zum Erstarren gebracht rden.

Die Absorption des Sauerstoffs findet unter Aufleuch- des Phosphors statt; eine Temperatur von 20° ist hiergünstig. Geringe Mengen Äthylen ($^1/_{400}$ Volum) verdern die Reaktion.

Kohlenoxyd kann durch salzsaure oder ammoniakalische pferchlorürlösung gebunden werden.

Man löse 200 gr Kupferchlorür in einer Auflösung 250 gr Ammoniumchlorid in 750 ccm Wasser und le in die Lösung eine Kupferspirale. Vor dem Geuche mischt man der Flüssigkeit ein Drittel ihres Volus wässeriges Ammoniak bei. Das bräunliche Absorptionstel ist unter Luftabschluss aufzubewahren.

Ein Kubikcentimeter der Flüssigkeit kann 16 ccm hlenoxyd in sich aufnehmen. Die Absorption bewirkt zuerst mit einer älteren Lösung, hierauf mit einer keren, um Fehler zu vermeiden, da das Kohlenoxyd lose gebunden wird.

Von dieser ammoniakalischen Kupferlösung wird auch tylen absorbiert und in Acetylenkupfer verwandelt.

Kohlensäure neutralisiert man durch Schütteln mit einer /₀igen Kalilauge. Die Absorption geht schnell und er vor sich.

Kohlenwasserstoffe lassen sich durch rauchende Schwefelre vollständig zur Absorption bringen. Die Schwefel-

säure soll soviel Anhydrid enthalten, dass sie beim Abkühlen auf 0° Krystalle abscheidet.

Die *Reihenfolge*, in welcher die Absorption der Gase vorzunehmen ist, sei folgende: CO_2, O, CO, N bezw. nicht absorbierbarer Anteil oder CO_2, C_xH_y, O, CO, H.

2. *Die titrimetrische Methode.*

Die einzelnen Bestandteile des Gemisches werden durch Umsetzung mit Normallösungen massanalytisch bestimmt. Die hierbei verwendeten Lösungen werden als normal bezeichnet, wenn 1 ccm derselben genau 1 ccm eines bestimmten Gases von ihnen im Normalzustande (d. h. im trockenen Zustande bei 0° und 760 mm Druck) zu binden vermag. Die Anzahl der Kubikcentimeter verbrauchter Normallösung giebt direkt das Volumen des Bestandteiles an. Die Volumprozente sind besonders auszurechnen, da meist ein grösseres Volumen des Gasgemisches zur Analyse genommen wird. Hieraus lässt sich ersehen, dass die Methode speziell für die Bestimmung kleiner Beimengungen dient.

Das zur Analyse verwendete Gesamtvolumen des Gases kann je nach Art der Titration in zweierlei Weise gemessen werden.

a) Das Gas, welches in einer Flasche von bekanntem Volumen enthalten ist, wird vorsichtig mit einer bestimmten Menge überschüssiger Masslösung versetzt und bis zur Beendigung der Umsetzung geschüttelt.

Das Gesamtvolumen des Gases ergiebt sich aus der Differenz von Flascheninhalt und dem Volumen der zugesetzten Masslösung. Das Volumen des titrierten Bestandteiles erfährt man nach dem Zurückmessen der überschüssigen Lösung direkt.

b) Das Gas wird behufs Analyse durch eine bestimmte Menge Masslösung geleitet, bis der zugesetzte Indikator deren Verbrauch anzeigt. Die nicht absorbierten Anteile des Gases verdrängen in einem Aspirator eine ihnen gle

osse Menge Wassers. Hiermit ist aber auch das Volumen s Gasgemisches und des Bestandteiles gegeben.

Selbstverständlich kann bei dieser Methode ebenfalls 1 bestimmtes Volumen des Gases durch einen gemessenen berschuss an Masslösung geleitet werden.

Die einzelnen *Normallösungen* (n oder $\frac{n}{10}$) finden hieri folgende Verwendung und enthalten nachstehende eagensmengen im Liter gelöst:

Gas im Normalzustande, im Liter enthaltend gr		Anzuwendende *Normallösung*, im Liter enthaltend
1lor	3,1674	4,4216 gr As_2O_3 — 11,3353 gr J
1lorwasserstoff	1,6285	7,5907 gr $AgNO_3$ — 3,4028 gr NH_4CNS 2,5075 gr KOH
hweflige Säure	2,8611	5,6296 gr KOH — 11,3353 gr J
lpetrige Säure	3,3805	5,6230 gr $KMnO_4$
ohlensäure	1,9652	14,0943 gr $Ba(OH)_2 + 8H_2O$ — 5,6296 gr Oxalsäure kryst.
nmoniak	0,7616	2,1897 gr H_2SO_4 — 2,5075 gr KOH

Die Ausführung der Titrationen ist bereits in dem Abnitte über Massanalyse eingehend beschrieben worden. ese gasanalytische Methode wird vielfach zur Kontrolle 1 gewissen Betrieben benutzt, z. B. der Chlorentwickler l), der Gase von Sulfatöfen, Salzsäurekondensatoren, Röstn für chlorierende Röstung (HCl), der Röstgase, der se der Ultramarinfabrikation, des Hüttenrauches (SO_2), Bleikammergase (N_2O_3), der Hohofen-, Kalköfen-, Geneorgase (CO_2), der Leuchtgase, der Abgase von Kokereien, 1 Ammoniak-Sodabetrieben (NH_3) etc.

3. Die gewichtsanalytische Methode.

Der zu bestimmende Anteil eines Gasgemisches wird rbei in eine wägbare Verbindung übergeführt und so

quantitativ bestimmt. Diese Methode ist wenig in Gebrauch.

Für die Zwecke der Betriebskontrolle dient oft die Bestimmung des spezifischen Gewichtes von Gasen (Densimetrische Methode). Das zu untersuchende Gas durchströmt einen grösseren Glasballon, welcher durch einen Zeiger im Gleichgewicht und freischwebend um eine Mittellage gehalten wird. Der Zeiger bewegt sich auf einer Skala und lässt somit jede Veränderung direkt erkennen. Es handelt sich hierbei nur darum, die Abweichungen von einer mittleren, geeigneten Zusammensetzung des Gasgemisches sichtbar zu machen.

4. *Die Verbrennungsmethode.*

Die brennbaren Bestandteile eines Gasgemisches werden behufs ihrer quantitativen Bestimmung in Wasser und Kohlensäure übergeführt, d. h. verbrannt. Der Prozentgehalt an einem besonderen Bestandteile kann ermittelt werden:

a) *volumetrisch*, durch Messung der bei der Verbrennung direkt eintretenden Kontraktion und durch Feststellung der Volumverminderung, welche bei dem Schütteln des Gases mit Kalilauge infolge der Kohlensäureabsorption eintritt.

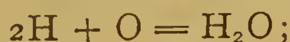
Die Verbrennung von Gasen kann, nachdem sie mit einem bestimmten Volumen Luft oder Sauerstoff gemengt wurden, bewirkt werden

1) durch elektrische Entladungen innerhalb des Gases, welches hierdurch zur Explosion gebracht wird.

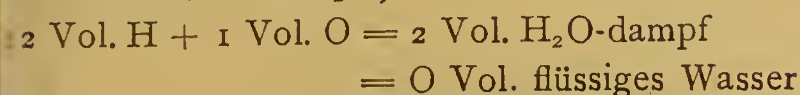
2) durch Leiten des Gemisches über schwach erhitztes (fein verteiltes) Palladium oder beim Leiten durch eine glühende Platinkapillare.

Der Überschuss an Sauerstoff oder Luft sei unter der Annahme berechnet, dass der gesamte Gasrest brennbar ist. Die Verbrennungen der Gase erfolgen nach bestimmten stöchiometrischen Verhältnissen so, dass aus der stattgehabten

ontraktion (C) das Volumen des gesuchten Bestandteiles mittelt werden kann; z. B.:



$$2H + O = H_2O;$$



$$2 \text{ Vol. } H + 1 \text{ Vol. } O = 2 \text{ Vol. } H_2O\text{-dampf}$$

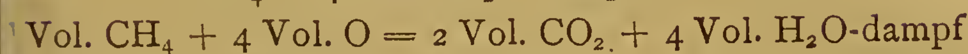
$$= O \text{ Vol. flüssiges Wasser}$$

$$C = 3 \text{ Vol.}$$

$$H = \frac{2 . C}{3} \text{ Vol.}$$



$$CH_4 + 4O = CO_2 + 2H_2O$$



$$\text{Vol. } CH_4 + 4 \text{ Vol. } O = 2 \text{ Vol. } CO_2 + 4 \text{ Vol. } H_2O\text{-dampf}$$



$$6 \text{ Vol. Gas} = 2 \text{ Vol. } CO_2$$

$$C = 4 \text{ Vol.}$$

$$CH_4 = \frac{C}{2} \text{ Vol.}$$

Nach Absorption der Kohlensäure beträgt die Kon-ktion (C′) 6 Volumina; da nur 2 hiervon als CH_4 vor-nden waren, so ist

$$CH_4 = \frac{C'}{3} \text{ Vol.}$$

Die pro Kubikcentimeter Gasrest zuzusetzende Menge ft beträgt in den erwähnten Beispielen 2,5 bezw. 10 ccm.

b) *gewichtsanalytisch.*

Enthält das zu untersuchende Gas nur minimale Mengen brennbarem Bestandteil, so wird es gemischt mit Luft, er glühendes Kupferoxyd geleitet, worauf man die Ver-nnungsprodukte wie bei der Elementaranalyse organischer rbindungen gewichtsanalytisch bestimmt. Das Verbren-ngsrohr braucht nur 30 Centimeter lang zu sein; es sei . Kupferoxyd (ohne Kanal) zwischen Asbestpfropfen üllt.

Die Verbrennungsmethode findet bei der Untersuchung 1 Wassergas, Heiz-, Öl-, Generator-, Rauchgasen etc. wendung.

Volumenkorrektionen sind bei den gasanalytischen Ar-ten nur vorzunehmen, wenn eine grössere Genauigkeit

gefordert wird. Im übrigen verlaufen die Reaktionen so schnell, dass diese unterbleiben können. Zur Umrechnung (auf normalen resp. beobachtbaren Zustand des Gases) dienen nachstehende Formeln:

$$V_0 = \frac{V_t \cdot 273\,(B-f)}{(273+t)\cdot 760}$$

$$V_t = \frac{V_0\,(273+t)\,760}{273\,(B-f)}$$

Man kann aber auch mittels folgenden Apparates die Reduktion der Volumina auf Normalzustand ohne Beobachtung der Temperatur (t) und des Barometerstandes (B) durch eine einfache Proportionsrechnung vornehmen. Der Apparat besteht aus einer kalibrierten Röhre mit angeschmolzener Glaskugel und einer Niveauröhre. In ihm wird über Quecksilber feuchte Luft angesammelt. Man berechnet nun für die bei der Normierung herrschende Temperatur und den obwaltenden Atmosphärendruck, welches Volumen genau 100 ccm Luft im Normalzustande entsprechen würde. Dieses Volumen stellt man durch Heben oder Senken der Niveauröhre bei geöffnetem Hahn genau ein und verschliesst die Glaskugel wieder durch den Hahn. Die Skala an der Messröhre umfasst den Messbereich von 95—125 ccm und lässt daher Korrektionen für Drucke von 700—800 mm und Temperaturschwankungen von 0°—30° ablesen. Die Glaskugel besitzt ein Volumen von 95 ccm.

Der Korrektionsapparat wird neben der zur Analyse dienenden Gasbürette aufgestellt. Die Ablesungen an den beiden Messröhren liefern die Daten für die Umrechnungen auf Normalvolumen; denn sie sind Änderungen in gleichen Weise unterworfen.

Die Art der *Berechnung von Gasanalysen* lässt sich leicht aus den folgenden Aufstellungen entnehmen:

1) Die direkte, gasvolumetrische Methode liefert das Resultat der Analyse ohne Zwischenrechnung.

2) Die titrimetrische Methode fordert folgende Angaben für die Berechnung:

a)

Inhalt der Absorptionsflasche =

Eingetragen an Masslösung =

Volumen des analysierten Gases = Differenz

Masslösung (Normallösung)

eingetragen =

verbraucht zum Zurücktitrieren =

Zur Gasabsorption verbraucht = ... ccm = Volumen des Bestandteiles

Gehalt an absorbierbarem Bestandteil = ... Vol. %

Korrektionen

(ev. wie unter b angegeben.)

b)

Volumen der angewendeten Normallösung = a

Volumen des ausgeflossenen Wassers = b

Gesamtvolumen = Summa

Gehalt an absorbierbarem Bestandteil $= \frac{100 . a}{a + b} =$ .... Vol. %.

Korrektionen:

$$b_0 = \frac{b . 273 \, (B - f)}{(273 + t) . 760}$$

Hiernach: Gesamtvolumen = a + b

Gehalt an absorbierbarem Bestandteil = ... Vol. %

3) Die gewichtsanalytischen Angaben sind in üblicher Weise für die Berechnung zu verwenden.

4) Die Verbrennungsmethode giebt bei ihrer Verwendung zur Gasanalyse folgende Werte:

a)

Ursprüngliches Volumen =

Nicht absorbierbarer Rest =

Hiervon verwendet zur Verbrennung =

Gasrest + Luft = (1)

Gasvolumen nach der Explosion resp. Verbrennung = (2)

Kontraktion = Differenz von (1) und (2).

Berechnung des Volumens an brennbarem Gas.

z. B. für $H = \frac{2 . C}{3} =$ ... ccm H = ... Vol. % H.

b) Die Ergebnisse der Elementaranalyse werden in üblicher Weise rechnerisch verwertet.

Die *Apparate* für die einzelnen gasanalytischen Arbeitsmethoden sind folgende:

ad 1) Für die Messung der jeweiligen Volumina der Gase dient eine Gasbürette, für die Zwecke der Gasabsorption eine Absorptionspipette.

Die Gasbürette besteht aus zwei Glasröhren von je 65—68 cm Länge, welche auf einer geteilten eisernen Unterlage so befestigt sind, dass sie dicht nebeneinander aufgestellt werden können. Die Verbindung zwischen den Röhren stellt ein 120 cm langer, dünner Gummischlauch her, welcher zur besseren Reinigung in der Mitte zerschnitten und dann durch Einschieben einer Glasröhre wieder vereinigt wurde. Die eine der Röhren dient als Messrohr; sie ist in 100 ccm geteilt und zwar so, dass der unterste Teilstrich etwas über dem eisernen Fusse gelegen ist. Die Kubikcentimeter sind in Fünftel geteilt. Das Messrohr endigt in ein ca. 3 cm langes und $^1/_2$—1 mm weites Ansatzstück, über welches ein kurzer, stärkerer Gummischlauch geschoben ist. Ein Quetschhahn schliesst die Bürette dicht an ihrem Ende ab. Die zweite Röhre, die Niveauröhre, ist offen und dient zur Einstellung gleichen Niveaus bei den Ablesungen sowie zum Füllen und Leeren der geteilten Bürette.

Die Absorptionspipette für Lösungen besteht aus zwei Glaskugeln (zu 100 und 150 ccm Inhalt), welche durch ein schmales Rohr miteinander verbunden sind und deren grössere ein zweifach gebogenes Kapillarrohr trägt. Letzteres wird mit der Messröhre verbunden und vermittelt so den Zutritt des Gases zu dem Absorptionsmittel.

Für Lösungen, welche in Berührung mit Luft oxydiert werden, wendet man zusammengesetzte Pipetten an. Diese besitzen noch ein zweites Kugelpaar für einen herzustellenden Wasserabschluss.

Die Absorptionspipette für feste Reagentien trägt an telle der grösseren Kugel ein cylindrisches Gefäss mit nem Tubus zum Einfüllen des Absorptionsmittels.

ad 2a) Die Gasprobe wird in eine konische Absorp-onsflasche von bestimmtem Volumen (ca. 600 ccm) ein-efüllt. Das Gefäss ist mit einem doppelt durchbohrten autschukstöpsel verschlossen, welcher genau bis zum Aich-rich eingeschoben ist. Durch die eine Öffnung desselben die Ausflussspitze einer Glashahnbürette eingeführt, die ndere ist durch ein kurzes Stück Glasstab verschlossen. etzteren lüftet man beim Einfliessenlassen der Masslösung , dass die verdrängte Luft gerade entweichen kann.

ad 2b) Als Absorptionsgefäss dient eine Woulf'sche asche mit Tubulaturen; diese enthält die Masslösung. as Gas wird durch ein Rohr mit feinen Öffnungen in e Lösung geleitet. Der nicht absorbierte Teil des Gases rdrängt in einem mit Wasser gefüllten Blechaspirator n ihm gleiches Volumen Wasser, welches in einem Mess-linder aufgefangen und gemessen wird.

ad 4a) Die Verbrennung von Gasen mittels des elek-schen Funkens wird in einer sogenannten Explosions-ette vorgenommen. Diese besteht aus einer dickwan-gen Explosionskugel, welche in ihrem oberen Ansatzrohr ei dünne Platindrähte eingeschmolzen enthält, zwischen nen man mittels eines eingeschalteten Induktionsapparates ktrische Funken überspringen lassen kann. Im unteren satzrohr ist ein Hahn angebracht, dessen Ansatzstück en dickwandigen Schlauch trägt. Letzterer stellt die rbindung mit einer Niveaukugel her. Die Explosions-ette ist mit Quecksilber gefüllt, da Wasser bei dem ht geringen Druck der Explosion Kohlensäure absor-ren würde, welches alsdann der Messung entginge.

Das Verbrennen der Gase durch erhitztes Palladium-ver wird in einer zwischen Bürette und Pipette ein-chalteten Verbrennungskapillare vorgenommen. Die

Kapillare heizt man durch eine kleine Gasflamme. Das Palladium wird auf einem feinen Asbestschnürchen niedergeschlagen und in dieser Form in die Kapillare eingeschoben. Die Verbrennung erfolgt ohne Explosion; sie geht leicht vor sich bei Wasserstoff und Kohlenoxyd, schwer bei Äthylen und Acetylen; Methan hingegen wird nur teilweise verbrannt.

Die Platinkapillare (ca. 100 mm lang, 2 mm dick) ist in gleicher Weise wie obige Verbrennungskapillare eingeschaltet, nur trägt sie an ihren Enden kleine Wasserkühler. An die Kapillare sind knieförmig gebogene Kupferröhren, welche bis in die Kühler reichen, angelötet. Erstere wird durch einen Bunsenbrenner zum Glühen erhitzt. Damit die Verbrennung des Gases nicht auch in der Bürette oder Pipette stattfindet, hat man die Kupferröhren (ev. auch die Kapillare) mit Bündeln von feinem Platindraht zu füllen. Die Verbrennung geht alsdann ohne Explosion von statten. Der Apparat ist speziell für technische Zwecke sehr geeignet.

Die *Ausführung der einzelnen Analysen* ist folgende:

1) Die direkte, volumetrische Analyse.

Man füllt zuerst die Gasbürette mit Wasser und die eine Kugel der Absorptionspipette mit der betreffenden Lösung. Beide Flüssigkeiten sind vorher mit der zu bestimmenden Gasart gesättigt worden. Nachdem die Pipette die Temperatur des Arbeitsraumes angenommen hat, lässt man das zu untersuchende Gas in die Messröhre eintreten und genau 100 ccm Wasser verdrängen.

Die Füllung der Messröhre mit dem Gas wird in folgender Weise gehandhabt: Man füllt die Gasbürette vollständig mit Wasser, verschliesst den Quetschhahn, klemmt den Verbindungsschlauch am Fusse des Niveaurohres zu und giesst das Wasser aus letzterem aus. Wird nun der Quetschhahn geöffnet, so saugt das Wasser, welches jetzt

ı die Niveauröhre übertritt, das zu untersuchende Gasemisch an. Soll ein bestimmtes Volumen, z. B. 100 ccm, bgemessen werden, so lässt man etwas mehr als 100 ccm nsaugen, worauf der Quetschhahn geschlossen wird. Hierauf ebt man die Niveauröhre, bis das Wasser genau an den eilstrich heranreicht, klemmt den Verbindungsschlauch am usse der Messröhre zu und öffnet nun den Quetschhahn ir einen Moment. Das Gas stellt sich auf Atmosphärenruck ein und sein Volumen beträgt genau 100 ccm, wovon ıan sich durch eine Kontrollablesung überzeugen kann. ür letztere sind die Wassersäulen in beiden Röhren auf leiches Niveau zu bringen.

Die Pipette stellt man auf einem Holzbänkchen neben er Messröhre auf und verbindet beide durch eine kurze, veifach gebogene Thermometerkapillare. Die Kapillare t mit Wasser gefüllt und wird in die beiden Schlauchısätze eingeschoben. Der Schlauch der Messröhre wird erbei oberhalb des Quetschhahnes mit Wasser gefüllt, erjenige an der Pipette durch Flachdrücken von Luft efreit.

Behufs Vornahme der Absorption öffnet man den uetschhahn, hebt die Niveauröhre und treibt das Gas in e Pipette. Man lässt dann noch die Kapillare mit einem ccm Wasser ausspülen und schliesst den Quetschhahn. ierauf wird das Verbindungsstück aus dem Schlauchücke der Messröhre entfernt und das Gas in der Pipette ırch zwei Minuten andauerndes Schütteln zur Absorption bracht. Stellt man nun die Verbindung mit der Bürette ieder her, und senkt das Niveaurohr nach dem Öffnen s Quetschhahnes, so strömt der nicht absorbierte Teil s Gases in die Bürette zurück. Es ist aber hierbei Sorge tragen, dass die Absorptionslösung nur bis in das Verndungsstück steigt. Man schliesst alsdann den Quetschıhn und liest das Volumen des Gasrestes ab.

Bei Verwendung von festen Absorptionsmitteln unter-

bleibt das Schütteln der Pipette, da sich bereits eine genügend grosse Oberfläche für die Absorption bietet.

Für jeden in dem Gasgemische zu bestimmenden Bestandteil ist eine besondere Pipette für die Absorption bereit zu halten. Die Pipetten sind nach dem Gebrauch, mit Gummihütchen verschlossen, aufzubewahren. — Ein Apparat mit mehreren Absorptionsgefässen speziell für die Zwecke der technischen Rauchgasanalyse ist der Orsat'sche Apparat.

2) Die titrimetrische Analyse.

Die Ausführung dieser Analysen ergiebt sich aus dem früher Erwähnten. Ein gleiches gilt für

3) die gewichtsanalytische Methode.

4) Die Verbrennungsanalysen.

a) Entzündung des Gasgemisches mittels des elektrischen Funkens.

Das zu untersuchende Gas wird in der Messröhre mit einem bestimmten Volumen Luft gemischt, indem man nach dem Öffnen des Quetschhahnes das Niveaurohr senkt und so eine geeignete Menge Luft ansaugen lässt. Alsdann füllt man die Kugel, welche die Poldrähte enthält, vollständig mit Quecksilber, verbindet die Pipette durch eine Kapillare mit der Messröhre und treibt nach dem Öffnen von Glashahn und Quetschhahn das Gas in die Explosionspipette über. Der Quetschhahn wird jetzt wieder geschlossen, worauf das Gas in der Glaskugel durch Senken der Niveaukugel der Pipette etwas zu verdünnen ist. Schliesst man jetzt den Glashahn an der Pipette und lässt einen Funken überschlagen, so erfolgt die Explosion unter Feuererscheinung; gleichzeitig beschlägt sich das Quecksilber. Hierauf wird das Gas nach der Messröhre geleitet, in welcher die eingetretene Kontraktion festgestellt wird.

Ist der Gasrest arm an brennbaren Gasen, so muss man ihn vor der Verbrennung mit Wasserstoff oder elektrolytischem Knallgas mischen.

Diese Methode der Verbrennung ist einfach, fordert aber einen gewissen Aufwand an Apparaten. Sie bietet den Vorteil, dass auch kleine Mengen eines Gases genau analysiert werden können.

b) Verbrennen des Gasgemisches in der Platinkapillare.

Das Gasvolumen, welches zur Verbrennung gelangen soll, wird in die Pipette übergefüllt. Man misst darauf das nötige Luftvolumen in der Bürette ab, schiebt die Platinkapillare ein und erhitzt letztere zum lebhaften Glühen. Durch Heben und Senken der Niveaugefässe kann man das Gas durch die Kapillare treiben, wobei es vollständig verbrannt wird.

Die *Entnahme von Gasproben* aus einem Gasstrome wird mittels Saugröhren, welche in diesen eingeführt werden, bewerkstelligt. Für das Ansaugen der Probe dienen die verschiedenartigsten Aspiratoren. Soll das Gas direkt analysiert werden, so verdrängt man zuerst die Luft aus der Leitung durch genügendes Ansaugen des Gases. Hierauf öffnet man den Quetschhahn der durch einen seitlichen Stutzen angeschlossenen Messröhre und saugt das für die Analyse nötige Gasquantum an, indem man die Niveauröhre senkt. Die Probe selbst kann nur als ein ziemlich guter Durchschnittswert betrachtet werden; eine absolute Genauigkeit ist hierbei nicht zu erreichen.

Das Aufbewahren von Gasproben erfolgt in Gasometern über Wasser oder Quecksilber, ev. in Glasgefässen, welche nach der Füllung zugeschmolzen werden.

Steht das zu untersuchende Gas unter einem höheren Druck, als dem der Atmosphäre, so kann die Messröhre oder der Gasometer direkt angeschlossen werden.

Anhang.

Quantitative toxikologische Analyse.

I. Quantitative Bestimmung der metallischen Gifte.

Das zu untersuchende Objekt wird mit konz. Salzsäure unter Zusatz von Kaliumchlorat erwärmt, bis die vorhandene organische Substanz zerstört ist. Nach dem Vertreiben des überschüssigen Chlors wird die Lösung heiss filtriert. Der Rückstand auf dem Filter wird gut ausgewaschen, getrocknet und dann samt Filter eingeäschert. Die Asche giebt man zur Lösung und untersucht sie mit dieser vereint auf metallische Gifte.

1. *Baryum.*

Das Baryum wird in üblicher Weise als Sulfat gefällt. Der Niederschlag ist aber mit der vierfachen Menge Natriumkaliumcarbonat (während 30 Minuten bei Rotglut) zu schmelzen, um das Sulfat erst nochmals in Lösung zu bringen. Zu diesem Zwecke nimmt man die Schmelze in heissem Wasser auf, filtriert die Lösung von dem Carbonatrückstand ab und wäscht letzteren mit Ammoniumcarbonat- und ammoniakhaltigem Wasser bis zum Verschwinden der Schwefelsäurereaktion aus. Das Carbonat wird in verdünnter Salzsäure gelöst, worauf man das Baryum nochmals fällt.

Umrechnungsfaktor: 0,5885.

2. *Quecksilber.*

Das Quecksilber wird als Sulfid bestimmt. Die Ausfällung des Sulfids ist in schwach saurer Lösung

vorzunehmen. Man beachte, dass die Quecksilberlösung vor der Fällung nicht eingedampft werden darf.

Umrechnungsfaktor: 0,8620.

3. Kupfer.

Das Kupfer wird als Sulfür zur Wägung gebracht. Das aus der Lösung durch Schwefelwasserstoff gefällte Kupfer wird nochmals durch Behandeln mit Salzsäure und Kaliumchlorat in Lösung gebracht und hierauf wieder aus schwachsaurer Lösung als Sulfid gefällt. Letzteres führt man durch Glühen mit Schwefel im Wasserstoffstrom in das Sulfür über.

Umrechnungsfaktor: 0,7987.

4. Arsen.

Das Arsen wird aus seiner Lösung zuerst als Sulfid gefällt, worauf man letzteres zu Arsensäure oxydiert, um das Arsen als Magnesiumpyroarseniat ($Mg_2As_2O_7$) zu bestimmen.

Der Filterrückstand der ursprünglichen Substanzlösung wird nach und nach in 3 gr geschmolzenen Salpeters eingetragen. Ebenso wird auch das in kleine Stücke zerschnittene Filter eingetragen; man hat aber nach jedem Einwerfen des Filtrierpapieres zu warten, bis die Schmelze in dem Tiegel wieder farblos geworden ist, ev. wäre noch etwas Salpeter zuzusetzen. Die Schmelze ist in Wasser aufzunehmen und in die ursprüngliche Lösung ohne vorheriges Filtrieren einzutragen. Die Arsensäurelösung wird hierauf bis zum beginnenden Sieden erhitzt und durch Zusatz von 10—15 gr Natriumsulfit reduziert. Aus der noch warmen Flüssigkeit fällt man das Arsen als Trisulfid, löst aber dieses später wieder durch rauchende Salpetersäure (siehe Seite 214) und scheidet die Arsensäure nach dem Verjagen des Säureüberschusses aus ammoniakalischer Lösung mit Magnesiamischung ab.

Das Filter des Sulfidniederschlages ist nach dem Befeuchten mit Ammonnitrat zu veraschen. Die Asche wird mit dem Sulfid zusammen aufgeschlossen.

Umrechnungsfaktor: { 0,4827 für Arsen,
0,6372 für arsenige Säure.

II. Quantitative Bestimmung von Alkaloiden.

Alkaloide werden behufs quantitativer Bestimmung mit $\frac{n}{10}$ Salzsäure titriert. Das Ergebnis der Titration dient stets als Kontrolle, wenn das Alkaloid bei toxikologischen Analysen auch bereits genügend rein erhalten wurde, um es direkt zu wägen.

Die Titration wird in der Weise ausgeführt, dass man eine abgewogene Alkaloidmenge in ca. 5—10 ccm säurefreiem, absoluten Alkohol auflöst, dann Wasser bis zur entstehenden Trübung hinzusetzt und mit $\frac{n}{10}$ Salzsäure bei Gegenwart von Hämatoxylin als Indikator titriert. Überschüssig zugesetzte Säure wird mit $\frac{n}{100}$ Kalilauge zurücktitriert.

Der Alkaloidgehalt von Droguen, Tinkturen und Extrakten wird in folgender Weise bestimmt:

12—25 gr der gepulverten, bei 100° getrockneten Drogue oder der Trockensubstanz von Tinkturen und Extrakten werden in einem Medizinglas von 200—300 ccm Inhalt mit 80—100 gr Äther oder einer Mischung von 75—80% Äther und 25—20% Chloroform während 5—10 Minuten maceriert. Hierauf giebt man 10%iges Ammoniak hinzu, schüttelt eine halbe Stunde und setzt nun etwas Wasser hinzu, damit die ätherische Lösung klar wird und die Drogue sich zusammenballt. Man schüttelt nochmals 2—3 Minuten, trennt die Ätherschicht ab und filtriert sie, nachdem sie durch 2—3stündiges Stehenlassen

klar geworden ist. Die ätherische Lösung wird dreimal mit 25, 15 und 10 ccm 0,5—1%iger Salzsäure ausgeschüttelt. Die sauren Alkaloidlösungen übersättigt man mit Ammoniak und extrahiert sie sofort mit 100 gr Mischung oder 75 gr Äther. Der klare, ätherische Auszug wird eingedampft, der Rückstand zweimal mit wenig Äther übergossen, letzterer weggekocht und das so gereinigte Alkaloid bei 100° $^1/_4$ Stunde lang getrocknet. Eine Probe des Alkaloids wird titriert. Da mit Ausnahme des Morphiums stets Alkaloidgemische vorliegen, so giebt man das Resultat nicht in Prozentzahlen an, sondern bezieht es auf den empirisch festgesetzten Mindestwert einer Drogue, z. B. soll das Alkaloid von 12 gr Chinarinde bei der Titration wenigstens 16,5 ccm $\frac{n}{10}$ Salzsäure verbrauchen.





III. Teil.

Technische Analyse.

Einleitung.

DIE technische Analyse ist dazu bestimmt, alle diejenigen Daten für die Fabrikation zu liefern, welche nicht durch direkte Wägung der Materialien gewonnen werden können. Es ergiebt sich hieraus von selbst, dass sie von Fall zu Fall die Methoden der quantitativen Analyse in solcher Auswahl sich dienstbar macht, wie sie für die Kontrolle eines bestimmten Fabrikationszweiges in Betracht kommen. Jede Fabrikation wird auf Grund eines technisch ausgearbeiteten Verfahrens eine Reihe stetig wiederkehrender Analysen der nötigen Rohmaterialien, der Reaktionsgemische und Erzeugnisse bedingen. Diese ermöglichen es dann jeder Zeit, die Betriebsarbeiten an der Hand der Aufzeichnungen zu beurteilen, und geben die Zahlenwerte, welche die Aufstellung der Preiskalkulation fordert. Die kaufmännische Kontrolle der Fabrikation wird den Lagerverkehr und die Betriebsarbeiten insofern überwachen, als der jeweilige Bedarf und Verbleib von Materialien festzustellen ist. Die Menge der Roh- und Hilfsmaterialien, welche dem Magazine während eines Zeitabschnittes entnommen wird, muss ihren gleich grossen Gegenwert in dem für die Fabrikation thatsächlich Verbrauchten, vermehrt

um das als Inventarbestand noch Vorhandene, finden. Andererseits wird im Lagerverkehr einem Ausgang an Rohmaterialien ein bestimmter Eingang an Erzeugnissen entsprechen. Es ist nun hierbei Aufgabe der technischen Analyse, die für die Bewertung nötigen Daten zu liefern.

Die Roh- und Hilfsmaterialien werden auf ihren Gehalt an chemisch zu verwertender Substanz und hinsichtlich der Beimengungen auf deren schädlichen oder unschädlichen Einfluss geprüft. Das Resultat der Analyse bestimmt daher den Preis der Ware, sei es, dass ein gewisser Gehalt an Bestandteil garantiert wurde oder dass die Bewertung nach den erfahrungsgemäss zu erzielenden Ausbeuten erfolgte. Aus diesem Grunde ist die Probenahme von Warensendungen genügend sorgfältig vorzunehmen; denn es muss ein authentischer Beweis der Richtigkeit der analytischen Werte erbracht werden, falls die Sendungen beanstandet werden sollen. Die Proben sind deshalb sofort bei Ankunft der Ware zu nehmen und zwar in Gegenwart von Zeugen. Die als Beleg dienenden Muster sind verschlossen, versiegelt und mit genauer Bezeichnung versehen, aufzubewahren.

Die Erzeugnisse, Nebenprodukte etc. sind vor Einlieferung an das Lager bereits durch die Betriebskontrolle bezüglich ihres Reingehaltes untersucht worden. Gelangen diese zum Versand, so werden ebenfalls Proben gezogen und unter Aufschrift der Ordrenummer aufbewahrt, um ev. einlaufende Reklamationen nachprüfen zu können. Die Erzeugnisse, welche einen hohen Grad von Reinheit besitzen, werden als chem. oder techn. rein bezeichnet und dementsprechend bewertet. Gemische oder Erzeugnisse in rohem Zustande, wie sie die Reaktion liefert, werden nach dem Gehalt an wirksamer Substanz verkauft. So wird der Chlorkalk nach seinem Bleichwert, dem disponiblen d. h. durch Säure freizumachenden Chlor gehandelt; die Düngemittel, unabhängig von der Gesamtmenge der Phosphor-

säure, nur nach wasser- oder citratlöslicher Phosphorsäure; Rohzucker nach dem Rendement, dem Prozentgehalt der erfahrungsgemäss zu erzielenden Ausbeute an Raffinade; Presshefe nach ihrer Gärkraft; Gerbstoffe nach ihrem Beizwert d. h. der vergleichsweise erzielbaren Tiefe der Ausfärbung von Farbstoffen; Farbstoffe auf ihre Farbstärke und -nuance im Vergleich zu einem als „Stamm“ oder „Type“ dienenden Muster von bekanntem Wert etc.

Die technische oder Betriebskontrolle soll den Fabrikationsverlauf in seinen Einzelheiten aufzeichnen und die Arbeitsverhältnisse bei jeder Operation zahlenmässig feststellen, damit der Betrieb in gewissen Zeitabschnitten auf seine Rentabilität geprüft werden kann. Für die Zwecke der Buchführung sind daher alle Daten, welche nicht direkt durch Abwiegen der Materialien ermittelt werden können, mittels quantitativer Analysen festzustellen. Dies ist der Fall bei allen Fabrikationen, deren Hauptreaktion keinen vollständigen Umsatz des Ausgangsmateriales bewirkt, oder bei grösseren Betrieben, wenn die Zwischenprodukte nicht isoliert werden, ferner bei kontinuierlichen Betrieben etc. Ein Gleiches gilt auch für die Kontrolle der Nebenreaktionen und der hierdurch oder anderweitig entstehenden Verluste an Ausgangsmaterial. Der Verlauf der Reaktion selbst ist auf Grund des analytischen Befundes der entnommenen Proben zu kontrollieren und zu leiten; jeder Eingriff, d. h. jeder weitere Zusatz an Reagens wird nach Massgabe des Analysenresultates und des bekannten Volumens oder Gewichtes des Reaktionsgemisches erfolgen. Der analytische Behelf ist daher nötig, wenn die zur Reaktion gelangenden Mengen (Dosen) von Substanzen unter Verwendung der Laugen oder Rückstände früherer Operationen zusammengestellt werden oder wenn Lösungen von bestimmtem Gehalte aus Gemischen herzustellen sind. Der Reaktionsverlauf wird bei neu eingerichteten Betrieben analytisch genau studiert und dann später unter Einhalten

der sich als günstig erweisenden Bedingungen in gewissen Phasen beständig kontrolliert. Die Erzeugnisse sind in rohem Zustande zu untersuchen, wenn die Rohprodukte mehrerer Operationen vereint auf reine Substanz verarbeitet werden. In das Lager kann nur Ware von bekanntem Gehalte geliefert werden.

Die Betriebsanalysen müssen daher infolge ihrer häufigen Wiederkehr so gewählt sein, dass sie leicht, schnell und sicher auszuführen sind. Die volumetrischen Methoden dienen vorwiegend für diese Zwecke; hierbei wird von der Methode als notwendige Genauigkeit diejenige gefordert, welche in den Reaktions- oder Buchhaltungswerten Ausdruck findet.

Die Aufgabe der technischen Analyse ist, wie aus Obigem hervorgeht, eine vielseitige, sie ist aber auch zugleich eine verantwortungsvolle, da mannigfache Interessen zu wahren sind. Aus diesem Grunde wurde schon früher darauf hingewiesen, dass der Praktikant sich selbständiges Arbeiten und Vertrauen zu seinen Resultaten anerziehen muss. Alles, was sauber und sachgemäss ausgeführt wurde, gilt als entscheidend; alles, was bei der Ausführung Zweifel aufkommen lässt, ist nachzuprüfen und vor Abgabe des Resultates definitiv zu beurteilen. Das Resultat ist bindend und entscheidend für die späteren Schritte und Anordnungen.

Probenahme von technischen Materialien.

Die in einem Fabrikationsbetrieb zur Untersuchung bestimmten Materialien zeigen oft schon grosse Verschiedenheit in ihrer äusseren Zusammensetzung, so dass eine exakte und richtige Probenahme notwendig ist, wenn das Resultat der Analyse den thatsächlichen Durchschnittswert der Ware geben soll. Die Auswahl des zu analysierenden Musters wird daher der Chemiker selbst treffen. Die hierbei massgebenden Gesichtspunkte sind folgende:

1) *Metalle*, *Legierungen* werden je nach der Zahl und Beschaffenheit der Metallstücke oder -blöcke gemustert. Die Proben werden hierbei von den ausgelesenen Stücken abgefeilt oder bequemer mit der Bohrmaschine ausgebohrt. Es ist selbstverständlich trocken zu bohren, weshalb die Bohrer, welche sich leicht erhitzen, öfters zu wechseln sind. Man wählt stumpfe Bohrer und arbeitet mit nicht zu raschem Vorschub, um feinere Bohrspäne zu erhalten. Die Bohr- oder Feilspäne werden sorgfältig auf einer Unterlage gesammelt. Sehr harte Materialien, wie Stahl, müssen erst mehrere Tage auf 200—300° erhitzt werden, ehe ihre Bearbeitung erfolgen kann. Da die Metalle häufig nicht in ihrer ganzen Masse gleichmässig zusammengesetzt sind, so wird man die Proben vom ganzen Querschnitt nehmen oder von verschiedenen Stellen abtrennen. Die Zerkleinerung resp. Lostrennung des Metalles kann auch durch Hobeln, Abdrehen, Aussägen oder Aushauen erfolgen. Ist das Metall sehr spröde, wie z. B. kohlenstoffreiches, weisses Roheisen, so wird man dieses im Mörser zerstossen. Bei leichter schmelzbaren Metallen oder Legierungen wird ein grösseres Muster umgeschmolzen und erst aus der Schmelze die eigentliche Probe genommen.

2) *Grobstückige Materialien* bedingen bei der Probenahme eine gewisse Umsicht. Die Probenahme wird am besten bei Ankunft der Ware (Erze, Kiese, Braunstein, Kohle etc.) beim Ausladen und Verwiegen vorgenommen, da diese später nach dem Lagern infolge der Aufnahme resp. Abgabe von Feuchtigkeit oder des Entmischens oder des Senkens des Wassers noch schwerer zu entnehmen ist. Je ungleichmässiger die Materialien sind, um so grösser wird das zu entnehmende Muster sein müssen. Das Verhältnis von „Gröbe“ und „Feine“ soll auf jeden Fall auch in der Probe beibehalten werden.

Bei grossen Warensendungen, Waggon- oder Schiffsladungen wird, falls diese grossstückiges Material enthalten,

während des Ausladens jeder zehnte oder zwanzigste Wiegekübel bezw. Karren auf einen besonderen Platz als Probeanteil entleert. Besteht die Ware aus faustgrossen Stücken, so wird aus einer bestimmten Anzahl von Karren mit der Schaufel ein Anteil (ca. 5 kg) für die Probe entnommen.

Die gesamte Probe wird nun in einem Steinbrecher oder Stachelwalzwerk auf Walnussgrösse zerkleinert. Man breitet alsdann das Material gleichmässig auf einer harten Unterlage aus, formt ein Quadrat und schaufelt zwei senkrecht aufeinander stehende Streifen heraus und entnimmt noch kleinere Muster aus den übrig gebliebenen Quadraten. Es können auch die Diagonalen gezogen werden, worauf man zwei sich gegenüberliegende Dreiecke herausschneidet. Die Kreuzprobe wird gut umgeschaufelt, wieder ausgebreitet und so lange in der angegebenen Weise reduziert, bis ein Muster von ca. 10 kg zurückbleibt. Dieses zerkleinert man im Mörser oder besser durch Zerschlagen mit dem Hammer auf einer 1 qm grossen Eisenplatte, welche einen Bord von 5—10 cm trägt. Die gröberen Anteile werden durch Absieben (Maschenweite des Siebes 3 mm) entfernt, wieder zerkleinert und abgesiebt. Man fährt so fort, bis alles gleichmässig zerkleinert ist, mischt gut durch und reduziert jetzt das Muster auf 1—2 kg. Letzteres wird für sich gut durchgemischt, worauf man je nach Bedarf die Analysenmuster (à 100—200 gr) entnimmt. Zu diesem Zwecke stellt man die nötige Anzahl Pulvergläser nebeneinander auf und verteilt eine Handvoll Material stets gleichmässig auf die einzelnen Gläser. Die Belegmuster werden verschlossen und versiegelt aufbewahrt.

Materialien mit hohem Feuchtigkeitsgehalt werden vor dem Zerkleinern des 10 kg-Musters getrocknet und zwar bei einer Temperatur von 100—110°, damit nicht auch chemisch gebundenes Wasser entweicht. Als Nässeprobe, zur Bestimmung der Feuchtigkeit, dient ein entsprechend grosses Muster.

Bei Schlacken oder massiven Materialblöcken (z. B. kaustischer Soda) genügt es, von deren Kruste oder Umfang Stücke abzuschlagen; denn in den später erstarrten, mittleren Anteilen kann leichter ein teilweises Entmischen stattgefunden haben. Nicht dazu gehörige Körper, z. B. metallisches Eisen, Kohle etc. werden entfernt, aber angerechnet.

Das letzte Zerkleinern kann auch in Laboratoriumsmühlen vorgenommen werden.[1])

3) *Pulverförmige Materialien* werden in gleicher Weise ausgemustert. Dem lose aufgestapelten Materiale entnimmt man beim Ausladen nur kleinere Anteile ca. 0,5 kg mit einem Schöpflöffel, sofern man nicht den Probestecher anwendet. Ist die Ware in Säcken oder Fässern verpackt, so zieht man aus jedem fünften Sack oder Fass eine Probe mittels eines Probestechers.

Der Probestecher ist ein enges Gasrohr, welches oben einen Handgriff und unten eine scharfe Spitze trägt. Das Rohr ist auf einer Seite seiner ganzen Länge nach aufgeschlitzt. Durch diesen Spalt fällt das Material in die Röhre, und um dies vollständig zu erreichen, dreht man es in dem Material um seine Achse. Sollte ein Teil der Materialsäule infolge ungleicher (feuchterer) Ware beim Hochziehen des Probestechers herausfallen, so wendet man spezielle Vorrichtungen an.[2])

4) *Leicht schmelzbare Materialien* z. B. Fette werden mittels Probestechers ausgemustert. Zwei Drittel der einzelnen Fettausschnitte werden geschmolzen, worauf man das letzte Drittel unter gutem Umrühren einträgt. Der so erhaltenen, einheitlichen Masse entnimmt man die Analysenmuster.

---

[1]) Über mechanische Probenehmer siehe Chem.-Zeitg. 1899, No. 101.

[2]) Der Gawalowski'sche Stecher, siehe Öst. Z. f. Zuckerind. 1888, Heft V.

Rauchende Schwefelsäure wird in ihren eisernen Behältern geschmolzen; hat man sich durch Rühren und Gegenrühren überzeugt, dass alles verflüssigt ist, so hebt man Proben mittels Pipetten heraus und sammelt diese in einer warm gehaltenen Flasche. Die angesammelte Probe wird hierauf geteilt.

5) *Flüssigkeiten* bieten der Probenahme keine Schwierigkeit. Die Probe wird aus jedem fünften oder zehnten Fasse herausgehoben oder beim Ausleeren in einer Flasche aufgefangen.

Aus zähflüssigen Substanzen zieht man die Probe mittels eines besonderen Probestechers, welcher aus zwei ineinanderliegenden, eisernen, unten geschlossenen Cylindern besteht. Jeder Cylinder trägt einen Längsschnitt, der nach erfolgter Füllung durch eine Drehung zur Deckung gebracht und somit verschlossen werden kann. Zu gleichem Zwecke dient auch ein Apparat, welcher aus drei, in verschiedener Höhe an einem Eisenstabe befestigten Flaschen besteht. Nach dem Einführen in die Flüssigkeit können diese geöffnet, vor dem Herausheben gleichzeitig wieder geschlossen werden.

6) *Gasproben* werden mittels gläserner oder Porzellansaugröhren und Aspirator (siehe Gasanalyse, Band II) entnommen. Da aus einem Gasströme ein absolut richtiges Durchschnittsmuster nicht gezogen werden kann, so hilft man sich hier durch mehrere rasch nacheinander ausgeführte Einzelanalysen.

7) *Betriebsproben.* Feste Substanzen werden durch Umschaufeln, Flüssigkeiten und Suspensionen durch Umrühren gut gemischt, bevor man ein Muster zieht. Die Zeit, zu welcher die Proben entnommen werden, richtet sich je nach dem ausschlaggebenden Zwecke. So zieht man z. B. bei Erzeugnissen aus dem Material der Tag- und Nachtschicht, beziehungsweise der vor oder nach Mittag oder Mitternacht fertig gewordenen Ware Proben, wenn die Ausbeute

hinsichtlich der verwendeten Rohmaterialien oder die Güte der an das Lager abzuliefernden Ware festzustellen ist. Die Warenmengen können dann nach Fertigstellung der Analysen vermischt werden. Dienen die Proben zur Kontrolle des Betriebes, so müssen sie in kürzester Zeit analysiert werden, da in der Zwischenzeit die Reaktion anzuhalten oder auf dem jeweiligen Zustande zu erhalten ist. Für gewisse Zwecke sind daher die Proben oder analytischen Behelfe schon im voraus zu nehmen oder auszuführen, um mittels Berechnung einen Aufenthalt an einem bestimmten Punkte zu vermeiden.

Spezieller Teil.

Trink- und Brauchwasser.

Die Tauglichkeit eines Wassers zum Trinken oder zu häuslichen Zwecken wird auf Grund seiner äusseren Eigenschaften und seines Gehaltes an chemischen Bestandteilen festgestellt.

Die sorgfältig genommene Probe (ca. 2 Liter) prüft man zuerst auf Klarheit, Farbe, Reaktion, Geruch und Geschmack. Zu diesem Zwecke wird ein Teil der Probe in einen engen, 20—30 cm hohen Cylinder eingefüllt und letzterer auf einer weissen Unterlage neben ein gleiches Gefäss mit absolut reinem Wasser gesetzt. Jede vorhandene Trübung oder Färbung lässt sich leicht erkennen. Gelbliche oder gelbbräunliche Färbungen können durch die Anwesenheit von Huminsubstanzen verursacht sein; gelbliche oder grünliche durch Lehm; rötlichbraune durch Abscheidung von Eisenoxydhydrat; weisse durch kohlensauren Kalk; schwarze durch Schwefelmetalle. Trübende Substanzen sind durch Filtration abzutrennen und für sich zu untersuchen. Die Reaktion des Wassers wird mit Lackmuspapier ermittelt.

Riechende Beimengungen treten beim Erwärmen einer Probe auf 40—50° deutlicher hervor. Verunreinigungen durch Fäulnisprodukte werden leicht bei einer Geschmacksprüfung gefunden.

Die chemischen Bestandteile, welche bei der Analyse eines Trink- oder Brauchwassers zu berücksichtigen sind, dürfen höchstens in folgenden Mengen pro Liter vorhanden sein, wenn das Wasser für den Verbrauch zugelassen werden soll.

Organische Bestandteile	6—10 mg	Chlor	20— 30 mg
Albuminoïd-Ammoniak	0,2 „	Schwefelsäure	80—100 „
Salpetersäure	5—15 „	Erdalkalien	18—20 Härtegraden entsprechend

Abdampfungsrückstand 500 mg.

Qualitativ ist die Abwesenheit von salpetriger Säure und Ammoniak, welche auf Fäulnis organischer Substanzen hinweisen würden, festzustellen. In einem Kubikcentimeter brauchbaren Wassers dürfen nicht mehr als 100—200 Bakterienkeime enthalten sein.

Quantitative Analyse von Trink- oder Brauchwasser.

1. *Abdampfrückstand.*

500—100 ccm der Wasserprobe werden in einer tarierten Platinschale vorsichtig auf dem Wasserbade eingedampft. Der Rückstand wird bei 100° oder besser bei 140° bezw. 180° bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Die höhere Temperatur giebt die Sicherheit, dass krystallwasserhaltige Verbindungen, wie Gips, Chlorcalium, Bittersalz, entwässert wurden, aber die leichte Zersetzbarkeit der Magnesiumsalze, spez. des Magnesiumchlorides kann andererseits Verluste oder Differenzen bei Kontrollbestimmungen bedingen.

Der Abdampfrückstand wird nach dem Wägen zuerst

gelinde, dann stärker geglüht; hierbei soll er sich nicht infolge Zersetzung organischer Verbindungen gelb oder braun färben. Will man den Glühverlust bestimmen, so befeuchtet man die geglühte Masse mit Ammoniumcarbonatlösung, um etwa gebildetes Calciumoxyd in das Carbonat zu verwandeln, erhitzt dann über einer Bunsenflamme und wägt nach dem Erkalten.

2. *Eisen, Aluminium, Calcium und Magnesium.*

500—1000 ccm der mit Salzsäure schwach angesäuerten Wasserprobe werden durch Eindampfen auf 150 ccm eingeengt. Alsdann fällt man nach Zusatz von Ammoniumchlorid Eisen und Aluminium in der Siedehitze mit absolut kohlensäurefreiem Ammoniak aus. Der Niederschlag, welcher auch die ev. vorhandene Kieselsäure enthält, wird abfiltriert, gut ausgewaschen und geglüht. Aus dem Filtrate scheidet man nacheinander Calcium als Oxalat und Magnesium als Magnesiumammoniumphosphat ab.

Die Bestimmung der Alkalimetalle kommt nur für die Analyse von Mineralwässern in Betracht.

Aus dem Gehalte an Kalk und Magnesia lässt sich auch die Gesamthärte des Wassers berechnen; denn letztere bedeutet die in 100 000 Teilen Wasser enthaltene Kalkmenge. Die Magnesia ist hierbei gleichfalls als Kalk anzurechnen; man erhält die ihr äquivalente Kalkmenge durch Multiplikation der Oxydmenge mit 1,4.

3. *Härtebestimmung.*

Der Gehalt eines Wassers an Erdalkalien lässt sich durch sein Verhalten gegen Seifenlösungen bestimmen. Calcium und Magnesium bilden mit Fettsäuren unlösliche Verbindungen und nehmen daher einer Seifenlösung die Eigenschaft, beim Umschütteln einen Schaum zu bilden.

Sind sie aber vollständig aus der Lösung gefällt worden, so wird ein Überschuss des Reagens an der Schaumbildung kenntlich. Man bezeichnet nun mit (deutschen) Härtegraden die Gewichtseinheiten von Calciumoxyd in 100 000 Gewichtsteilen Wasser. Das jeweilige Verhältnis der Calcium- und Magnesiummengen kommt hierbei nicht in Betracht, wenn die Bestimmung der Härtegrade durch Titration mit Seifenlösung vorgenommen wird; denn das empirische Mass ist die Seifenlösung. Sollen aber die Härtegrade berechnet werden, so ist immer für die gefundene Magnesiamenge eine äquivalente Quantität Kalk in die Rechnung einzusetzen.

Die in dem Wasser vorhandenen Anionen sind mit Ausnahme der Bicarbonatanionen ohne Einfluss auf das Resultat. Letztere bedingen es, dass man zwischen „Gesamthärte" und „bleibender Härte" sowie deren Differenz, der „vorübergehenden", zu unterscheiden hat. Zersetzt man die vorhandenen Bicarbonate durch längeres Kochen des Wassers, so wird ein Teil des Calciums bezw. Magnesiums als unlösliches Carbonat abgeschieden. Die in dem Wasser verbliebenen Erdalkalimengen werden dann nochmals mit Seifenlösung in Härtegraden zu bestimmen und als bleibende Härte zu bezeichnen sein.

Wässer mit weniger als 10 Härtegraden nennt man „weiche" Wässer im Gegensatz zu den „harten", welche mehr als 14 Grade aufweisen. Bei brauchbarem Trink- oder Brauchwasser soll die Menge der Erdalkalimetalle 20 Härtegrade nicht übersteigen, besonders wenn die bleibende Härte bedeutend ist und damit die Anwesenheit von relativ viel Calciumsulfat anzeigt.

Für die Ausführung der Härtebestimmung dient eine Seifenlösung, von welcher 45 ccm genau 12 Härtegraden entsprechen. Diese wird mittels einer Chlorbaryumlösung von bekanntem Gehalte auf obigen Titer eingestellt.

Die Lösungen sind in folgender Weise zu bereiten:

a) Seifenlösung. 10 gr feingeschnittene Marseillerseife werden in einem Liter 95%igen Alkohols gelöst. Von der klaren Lösung werden je 200 gr mit einem Gemisch von 150 ccm Wasser und 130 gr desselben Alkohols verdünnt.

b) Chlorbaryumlösung. 0,523 gr krystallisiertes Chlorbaryum werden im Messkolben mit Wasser zu einem Liter aufgefüllt.

Behufs Titerstellung misst man 100 ccm der Chlorbaryumlösung ab und lässt zu ihr Seifenlösung aus einer Bürette fliessen, bis die in einem Stöpselglase befindliche Flüssigkeit beim Durchschütteln einen wenigstens 5 Minuten lang bestehenden, feinen Schaum bildet. Nach Massgabe der Titration wird die Lösung durch Mischen mit wässerigem Alkohol auf obigen Titer eingestellt.

Die *Gesamthärte* eines Wassers wird in gleicher Weise bestimmt. Zu jeder Titration müssen 100 ccm Wasser verwendet werden; beträgt die Härte des Wassers 12 Grade und mehr, so ist die Probe vorher entsprechend durch destilliertes Wasser zu verdünnen. Die Härtegrade, welche der für die Titration verbrauchten Anzahl Kubikcentimeter Seifenlösung entsprechen, sind aus folgender, empirisch zusammengestellter Tabelle zu entnehmen:

ccm Seifenlösung	Härtegrad	Interpolation (Härtegrad pro ccm Seifenlösung)
3,4	0,5	0,25°
5,4	1,0	
7,4	1,5	
9,4	2,0	
11,3	2,5	0,26°
13,2	3,0	
15,1	3,5	
17,0	4,0	
18,9	4,5	
20,8	5,0	

ccm Seifenlösung	Härtegrad	Interpolation (Härtegrad pro ccm Seifenlösung)
22,6	5,5	0,277°
24,4	6,0	
26,2	6,5	
28,0	7,0	
29,8	7,5	
31,6	8,0	
33,3	8,5	0,294°
35,0	9,0	
36,7	9,5	
38,4	10,0	
40,1	10,5	
41,8	11,0	
43,4	11,5	0,31°
45,0	12,0	

Zur Bestimmung der *bleibenden Härte* erhitzt man 300—500 ccm Wasser während einer halben Stunde zum Sieden, indem man von Zeit zu Zeit destilliertes Wasser zusetzt, damit nicht durch Eindampfen ein Teil des Calciumsulfates ausfällt. Nach dem Erkalten stellt man das frühere Volumen wieder genau her und verwendet 100 ccm der abfiltrierten oder dekantierten Flüssigkeit zur Härtebestimmung.

Die Härtebestimmung von magnesiumreichen Wässern kann leicht zu Irrtümern Anlass geben. Es scheidet sich nämlich oft eine Haut von krystallinischem, fettsauren Magnesium ab, welche die weitere Umsetzung stört und durch ihr opales, schaumiges Aussehen täuscht. In solchen Fällen ist das Wasser zu verdünnen oder man achtet darauf, dass der Klang beim Schütteln der Flüssigkeit nicht dumpf, sondern gerade wieder hell wahrnehmbar wird.

4. Chlor und Schwefelsäure.

Der Chlorgehalt einer Wasserprobe wird massanalytisch, der Schwefelsäuregehalt gewichtsanalytisch bestimmt.

Sollte das Wasser viel organische Bestandteile enthalten, so erwärmt man vor der Chlortitration 100 ccm davon mit Kaliumpermanganatlösung nahe zum Sieden, bis eine schwachrote Färbung 5 Minuten bestehen bleibt. Der Überschuss des Reagens wird hierauf durch einige Tropfen Alkohol entfernt.

5. Organische Substanz.

Für die Bestimmung der organischen Substanz ist kein direktes Verfahren anwendbar; man begnügt sich einerseits, ihre Oxydierbarkeit mit nascierendem Sauerstoff und andererseits ihren Ursprung durch Aufsuchen eines Zersetzungsproduktes festzustellen.

a) Oxydierbarkeit der organischen Substanz:

Organische Substanzen werden mehr oder minder leicht durch Kaliumpermanganat oxydiert. Der Verbrauch an Reagens giebt indirekt ein Mass für die vorhandene Menge von organischen Verbindungen.

Die Analyse wird in folgender Weise ausgeführt: 100 ccm Wasser (resp. 10—50 ccm der Probe auf 100 ccm verdünnt) erhitzt man nach Zusatz von 5 ccm verdünnter Schwefelsäure zum Sieden, lässt dann 2—3 ccm titrierter Permanganatlösung einfliessen und kocht hierauf die Flüssigkeit noch 10 Minuten. Sollte vollständige Entfärbung bereits eingetreten sein, so giebt man weitere 2—3 ccm der Lösung hinzu; mehr als 6—7 ccm dürfen für eine Bestimmung nicht nötig sein. Nach beendigtem Kochen wird die rotgefärbte Flüssigkeit in 10 ccm Oxalsäurelösung eingegossen; man titriert nun deren Überschuss mit Kaliumpermanganatlösung zurück.

Die Permanganatlösung enthält 0,32—0,34 gr des Salzes, die Oxalsäurelösung 7,875 gr der Säure im Liter. Der Titer der ersteren Lösung wird in oben angegebener Weise mit der Oxalsäurelösung bestimmt. 1 ccm der letzteren entspricht genau 1 mgr Sauerstoff, denn nach folgender Gleichung:



$$C_2O_4H_2 + O = 2CO_2 + H_2O$$

verbraucht 1 gr Sauerstoff $\frac{126}{16} = 7{,}875$ gr Oxalsäure.

Das Resultat der Analyse, die Oxydierbarkeit des Wassers, giebt man in Milligrammen Sauerstoff pro Liter Wasser an.

Sollte das Wasser erhebliche Mengen salpetriger Säure enthalten, so ist letztere durch eine Titration des Wassers mit Permanganatlösung in der Kälte zu bestimmen.

b) Bestimmung des Albuminoïd-Ammoniaks.

Die organischen Bestandteile des Wassers sind entweder sehr stickstoffarme Humussubstanzen oder die wesentlich stickstoffhaltigen Zersetzungsprodukte animalischen Ursprungs. Aus letzteren Verbindungen lässt sich nun der Stickstoff zum grössten Teil durch Erhitzen mit alkalischer Permanganatlösung als Ammoniak frei machen und damit bestimmen. Dieser Bestimmung lässt man diejenige des im Wasser bereits vorhandenen Ammoniaks vorangehen.

Man destilliert aus einer tubulierten Retorte 400 ccm Wasser vorsichtig zur Hälfte ab und fängt das Destillat in 4 Anteilen zu je 50 ccm auf. Alsdann lässt man den Retorteninhalt erkalten, setzt 50 ccm einer alkalischen Permanganatlösung zu und destilliert nun 3 Fraktionen zu je 50 ccm ab. Die Ammoniakmengen der Destillate werden mit Nessler's Reagens kolorimetrisch bestimmt.

Die alkalische Kaliumpermanganatlösung enthält 200 gr Kaliumhydrat und 8 gr Kaliumpermanganat im Liter gelöst. Von dieser Lösung destilliert man ca. 200 ccm ab,

um etwaige Spuren von Ammoniak zu vertreiben, worauf man die Flüssigkeit wieder auf 1 Liter verdünnt.

Bezüglich der Destillation beachte man, dass die Wasserprobe nicht sauer reagiere und dass der Apparat keine Kork- oder Kautschukverschlüsse tragen darf.

6. *Ammoniak.*

300 ccm der Wasserprobe werden mit 2 ccm Sodalösung (1:3) und 1 ccm Natriumhydratlösung gut durchgeschüttelt. Nach mehrstündigem Stehen filtriert man die Flüssigkeit und bringt 100 ccm des Filtrates in einen engen Standcylinder. Inzwischen werden 3—4 gleiche Gefässe mit je 100 ccm destillierten Wassers beschickt. In diese giebt man verschieden gross gewählte Zusätze von Chlorammoniumlösung (0,2—1 ccm) und je 1 ccm Nessler'sches Reagens. Wird nun zu der erdalkalifreien Wasserprobe ebenfalls 1 ccm des Reagens gegeben, so findet man deren Ammoniakgehalt durch Vergleich mit der Farbenskala.

Die Chlorammoniumlösung enthalte 0,05 mgr Ammoniak in einem Kubikcentimeter. Man löse 3,147 gr des Salzes in 1 Liter und verdünne 50 ccm dieser Lösung wiederum zu einem Liter.

7. *Salpetersäure.*

Die Salpetersäure des Wassers wird zu ihrer quantitativen Bestimmung in Stickoxyd übergeführt. Man konzentriert vorher 250—1000 ccm der Probe auf 50 ccm.

8. *Salpetrige Säure.*

Für den qualitativen oder kolorimetrischen Nachweis der salpetrigen Säure in Wasserproben dient Zinkjodidstärkelösung.

9. *Eisen und Blei.*

Die beiden Metalle werden qualitativ wie kolorimetrisch mit Rhodanammonium bezw. Schwefelwasserstoff nachgewiesen und bestimmt.

Wasser für Kesselspeisung und sonstige technische Zwecke.

Wasser für technische Zwecke untersucht man auf:

1) Gesamt-Alkalinität.

200 ccm des Wassers werden mit $^1/_5$ oder $^1/_{10}$ Normalsalzsäure titriert. Als Indikator dient Methylorange, beziehungsweise die erste, schwache Rötung.

$$1 \text{ ccm } \frac{n}{5}\text{HCl} = 0{,}050 \text{ gr } CaCO_3 \text{ im Liter;}$$

$$1 \text{ ccm } \frac{n}{10}\text{HCl} = 0{,}025 \text{ gr } CaCO_3.$$

Das Resultat der Titration giebt die „vorübergehende“ Härte des Wassers an, nur ist diese in französischen Härtegraden ausgedrückt, welche zum Unterschiede von den deutschen auf Gewichtseinheiten von Calciumcarbonat statt Calciumoxyd gerechnet sind.

2) Gesamtgehalt an Calcium und Magnesium.

200 ccm des Wassers werden mit überschüssiger Sodalösung eingedampft; hierauf filtriert und wäscht man den Niederschlag aus. Dieser wird dann in überschüssiger $\frac{n}{5}$ Salzsäure gelöst, worauf man mit $\frac{n}{5}$ Alkali zurücktitriert. Bei Verwendung von 200 ccm Probe ist:

$$1 \text{ ccm } \frac{n}{5}\text{HCl} = 0{,}028 \text{ gr CaO pro Liter.}$$

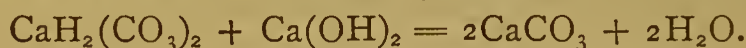
Der eigentliche Gehalt an Magnesia kann bei der Berechnung nicht zum Ausdruck kommen. Soll er berücksichtigt werden, so ist eine gewichtsanalytische Bestimmung in üblicher Weise vorzunehmen.

3) Calciumsulfat (resp. Sulfate):

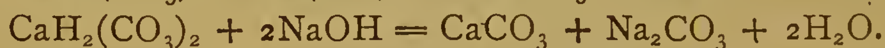
Die Schwefelsäure des Wassers wird in einer Probe von 200 ccm gewichtsanalytisch bestimmt.

Chemische Reinigung des Speisewassers für Kessel.

Ein brauchbares Speisewasser für Kessel soll keine suspendierten Stoffe und möglichst wenig Calcium- und Magnesiumverbindungen enthalten. Letztere bilden den sogenannten Kesselstein, welcher teils die Verdampfungskraft des Kessels wesentlich herabsetzt, teils ihn selbst gefährdet. Das Wasser soll ferner keine Nitrate, Nitrite, Ammonsalze, Sulfide, Schwefelwasserstoff, Magnesiumchlorid, Säure, Fette, Zucker etc. enthalten, da diese Bestandteile auf die Bleche korrodierend wirken. Unter Berücksichtigung dieser Bedingungen wird in den meisten Fällen das zur Verfügung stehende Wasser nicht seinem Zwecke entsprechen. Man ist also darauf angewiesen, es chemisch zu reinigen. Es kommt hierbei in erster Linie darauf an, die in Lösung befindlichen Bicarbonate und Sulfate der Erdalkalimetalle abzuscheiden. Erstere fällt man durch Zusatz von Ätzkalk oder Ätznatron, letztere durch Soda:



$$CaH_2(CO_3)_2 + Ca(OH)_2 = 2CaCO_3 + 2H_2O.$$



$$CaH_2(CO_3)_2 + 2NaOH = CaCO_3 + Na_2CO_3 + 2H_2O.$$



$$CaSO_4 + Na_2CO_3 = CaCO_3 + Na_2SO_4.$$

Durch Vornahme einer derartigen Wasserreinigung erhält man ein Wasser von 2—3 Härtegraden. Die Löslichkeit des Calciumcarbonates (1 : 28500) setzt in dieser Hinsicht eine Grenze.

Die Reinigung des Speisewassers wird in den Vorwärmern (Economiser) ausgeführt. Die Anordnung der Apparate (nach Dehne) ist folgende: Die Laugen mit den Fällungsreagentien werden durch getrennte, regulierbare Pumpen dem zum Sieden erhitzten Wasser zugeführt. Nach

erfolgter Fällung wird die Flüssigkeit durch eine Filterpresse getrieben und hierauf in den Kessel gedrückt.

Die Wasserreinigung fordert eine beständige Kontrolle, da sie sonst mehr schaden als nützen kann. Eine Anreicherung von Soda im Kesselwasser ist nachteilig für die Bleche. Das gereinigte Wasser soll mit Ammonoxalat nur Spuren von Kalk anzeigen und sehr schwach alkalisch reagieren.

Der Zusatz an Fällungsreagentien ist je nach dem Ergebnisse der Wasseranalyse zu bemessen. Man wird als Reinigungsmittel nur Natronlauge anwenden, wenn äquivalente Mengen von Bicarbonaten und Sulfaten in Lösung sind, denn erstere bilden die für die Fällung nötige Soda. Herrscht Calciumsulfat vor, so ist mit Natron- und Sodalauge zu reinigen; sind die Bicarbonate (wie dies in den meisten Fällen ist) in grösserer Menge vorhanden, so dient Natronlauge und Ätzkalk zur Fällung. Würde man in letzterem Falle ausschliesslich mit Natronlauge reinigen wollen, so müsste sich das Kesselwasser mit Soda notwendigerweise anreichern.

Die Menge der zur Reinigung des Wassers nötigen Zusätze wird auf Grund folgender Titrationen festgestellt:

1) 200 ccm des zu untersuchenden Wassers werden bei Gegenwart von Phenolphtalein mit klarem Kalkwasser versetzt, bis die erste, kurze Zeit bleibende Rötung eintritt. Der Titer der Kalklösung ist durch Titration mit $\frac{n}{5}$ oder $\frac{n}{10}$ Salzsäure zu ermitteln.

Das Resultat der Titration giebt die für Reinigung des Wassers nötige Kalkmenge an, sei es, dass diese zur Neutralisation der Bicarbonate, der freien Kohlensäure oder zur Fällung organischer Substanzen diente.

2) Die erforderliche Sodamenge berechnet man nach dem Ergebnis einer Titration des Wassers mit $\frac{n}{5}$ oder $\frac{n}{10}$

Sodalösung. Für diese Bestimmung wird das Filtrat der unter 1) erhaltenen Flüssigkeit verwendet. Man versetzt dieses mit überschüssiger Sodalösung und titriert deren Überschuss mit Salzsäure zurück.

Abwässer.

Die Abwässer fordern für Beurteilung des Grades ihrer Schädlichkeit eine umfassende Analyse. Diese hat ausser den früher erwähnten Bestandteilen noch die Menge der suspendierten organischen und anorganischen Stoffe sowie die Haltbarkeit des Abwassers durch Gärversuche festzustellen. Die Probenahme der Abwässer muss besonders sorgfältig und zweckentsprechend ausgeführt werden. Ein Gleiches gilt für die Entnahme von Proben aus dem Wasserlauf, in welchen die Abwässer geleitet werden, namentlich wenn die letzteren nur periodisch abgelassen werden. Es sind aus dem Wasserlaufe vor Einmündung und nach Vermischung der Abwässer Proben zu ziehen. Die Ergänzung zu diesen Analysen wird die Berechnung der täglich als Abfall in den Fabrikwässern weggehenden Substanzen und die Schätzung des bei mittlerem Stande des Wasserlaufes zur Verfügung stehenden Wasserquantums bilden. Können die Abwässer nicht ohne Schädigung anderer Interessen in die Flüsse abgelassen werden, so müssen sie vorher chemisch (durch Ätzkalk, Alaun, Eisenvitriol, etc.) oder mechanisch gereinigt werden.

Brennstoffe.

I. Untersuchung von festen Brennstoffen.

Die üblichen, festen Heizstoffe besitzen im wasser- und aschefreien Zustande folgende elementare Zusammensetzung:

	Holz	Torf	Braunkohlen	Steinkohlen	Anthracit
C	50%	60%	70%	82%	94%
H	6%	6%	5%	5%	3%
O	43%	32%	24%	12%	3%
N	1%	2%	1%	1%	Spur.

Die folgende Tabelle zeigt den durchschnittlichen Wasser- und Aschegehalt dieser Brennstoffe:

	Holz	Torf	Braunkohle	Steinkohle
Wassergehalt	10—20%	5%	10—20%	1—4%
Aschegehalt	1%	6—9%	5—12%	2—6%

Die einzelnen Werte schwanken oft zwischen sehr grossen Grenzen; so kann z. B. frisch geförderte Braunkohle bis zu 60% Wasser enthalten.

Von den anorganischen Beimengungen der Brennmaterialien kommt, ausser Wasser, der Gehalt an Asche, Schwefel und Phosphor für ihre Verwertung in Betracht.

Die Grösse der in einem Brennstoffe enthaltenen Aschenmenge wird dessen Heizwert beeinflussen. Die chemische Zusammensetzung der Asche ist hingegen für deren Schmelzbarkeit sowie für die Haltbarkeit des Feuerungsraumes (Roststäbe, Chamotteverkleidung) entscheidend. Der Schwefel kann in dem Heizstoffe in Form von Sulfat oder Sulfid, spez. Schwefelkies, enthalten sein. Die Sulfate werden bei der Vergasung der Kohle zu Sulfiden reduziert, deren Umsetzungsprodukte in das Leuchtgas übergehen oder unverändert in dem Koks zurückbleiben. Die Sulfide bilden bei Verbrennung der Kohle infolge ihres Gehaltes an „flüchtigem Schwefel“ schweflige Säure bezw. Schwefelsäure, welche für Feuerungen schädlich ist. Der Gesamtschwefel ist hingegen zu berücksichtigen, wenn Materialien mit Kohle zusammen geschmolzen werden. Ebenso ist der Phosphorgehalt der Kohle nur bei hüttenmännischen Zwecken in Betracht zu ziehen.

Das Verhältnis der vergasbaren, organischen Substanz zu dem bei der trockenen Destillation nicht flüchtigen

Anteil der Kohle wird mittels der Koksprobe festgestellt. Die Elementaranalyse der Brennstoffe giebt die für eine Berechnung des Heizwertes nötigen Daten. Dieser Wert kann auch kalorimetrisch durch Verbrennung der Heizmaterialien bestimmt werden. Im Fabriksbetriebe wird in Ergänzung zu letzteren Angaben der praktische Heizeffekt von Zeit zu Zeit festgestellt.

1) Wasserbestimmung.

5—10 gr der eigentlichen Kohleprobe werden zwischen zwei Uhrgläsern im Luftbad bei 105—110° während 2 Stunden lang getrocknet. Da bei der Probenahme bereits Verluste an Wasser eintreten können, so entnimmt man während dieser Zeit mehrere 50 gr-Muster und trocknet diese bei gleicher Temperatur. Letztere Proben werden in Stöpselgläsern abgewogen und dienen zur Kontrolle des Wassergehaltes.

2) Aschebestimmung.

1 gr Substanz wird in einem gewogenen Platintiegel, welcher in eine Asbestpappe derartig eingesetzt ist, dass nur der untere Teil des Tiegels der Flamme zugänglich ist, verascht. Man erhitzt zuerst schwach, um die flüchtigen Produkte abzudestillieren. Die vollständige Verbrennung dauert ca. 2 Stunden. Ändert die Asche ihr Aussehen nicht mehr, so kann man die Wägung vornehmen. Hierauf befeuchtet man die Asche mit etwas Spiritus, um zu prüfen, ob noch unverbrannte Kohleteilchen in ihr vorhanden sind; letztere würden im gegebenen Falle obenauf schwimmen.

Koksproben und der Rostdurchfall von Feuerungen, die „praktische“ Asche, veraschen schwer. Diese müssen fein gepulvert werden; ein zu starkes Glühen kann Verluste an Alkali bedingen.

Die erhaltene Asche wird qualitativ auf ihre Reaktion, auf Schwefelsäure, Phosphorsäure und Schmelzbarkeit geprüft.

3) Schwefelbestimmung.

a) Flüchtiger Schwefel.

0,8—1 gr der feingepulverten Kohle wird in einem Verbrennungsrohre, ähnlich wie bei der Elementaranalyse, im Sauerstoffstrom verbrannt. Das Rohr ist mit einer 20—25 cm langen Schicht von platiniertem Asbest beschickt. Als Absorptionsgefässe dienen zwei Péligot'sche Röhren, welche ein bestimmtes Volumen Wasserstoffsuperoxydlösung enthalten. Die bei der Verbrennung gebildete schweflige Säure wird durch das Superoxyd zu Schwefelsäure oxydiert. Letztere bestimmt man durch Titration mit $^1/_{10}$ Normalalkali, wobei die Acidität des Wasserstoffsuperoxydes in Abzug zu bringen ist.

b) Gesamtschwefel.

1 gr Kohle wird mit 2 gr eines innigen Gemisches von 2 T. gebrannter Magnesia und 1 T. Solvay-Soda im Platintiegel erhitzt, bis die anfangs graue Masse eine gleichmässig gelbe, hellrötliche oder bräunliche Färbung angenommen hat. Das Erhitzen ist in ähnlicher Weise wie bei der Aschebestimmung auszuführen. Die Schmelze wird nach dem Erkalten in warmem Wasser aufgenommen und nach Zusatz von etwas Bromwasser erwärmt, um ev. noch vorhandene Sulfide zu oxydieren. Hierauf säuert man vorsichtig mit Salzsäure an und bestimmt die Schwefelsäure in üblicher Weise mit Baryumlösung.

4) Phosphorbestimmung.

1—2 gr der Kohlenasche werden zuerst mit konz. Salzsäure digeriert und, nachdem diese verdampft ist, mit Salpetersäure ebenso behandelt. Der hierbei erhaltene Verdampfungsrückstand dient zur Phosphorsäurefällung mittels Molybdänlösung.

5) Koksprobe.

1 gr Kohle erhitzt man in einem 30—35 mm hohen Platintiegel, dessen Deckel fest aufgelegt ist, bis zwischen Tiegelrand und Deckel eben keine leuchtende Flamme

mehr zu sehen ist. Dieses ist nach $1^1/_2$—2 Minuten der Fall, wenn die Bunsenflamme eine Länge von mindestens 18 cm besass und der Tiegel 3 cm von der Brenneröffnung entfernt war. Der Brenner trage einen Schornsteinaufsatz. Bei genauer Beachtung dieser Vorschriften erhält man bis auf 0,2—0,4% übereinstimmende Werte.

Je höher die Koksausbeute ist, um so grösser wird im allgemeinen auch der technische Wert der Kohle sein. Vor allem dient auch die Beschaffenheit des erhaltenen Koks für die Beurteilung der Kohle hinsichtlich ihrer Verwendbarkeit, wie folgende Tabelle zeigt:

Koksausbeute.	Beschaffenheit des Kokskuchens.	Bezeichnung und Verwendbarkeit der Kohle.
50—60%	pulverförmig oder gefrittet	Trockene Kohle mit langer Flamme.
60—68%	geschmolzen, stark zerklüftet	Fette Kohle mit langer Flamme (Gaskohle).
68—74%	geschmolzen, mittelmässig kompakt	Eigentliche fette Kohle (Schmiedekohle).
74—82%	geschmolzen, sehr kompakt, wenig zerklüftet	Fette Kohle mit kurzer Flamme (Kokskohle).
82—90%	gefrittet oder Pulver	Magere, anthracitische Kohle.

Die in der Praxis erreichbare Koksausbeute ist 5—6% niedriger als die Analysenwerte angeben.

6) Elementaranalyse.

Die Bestimmung von Kohlenstoff und Wasserstoff wird durch Verbrennung der Kohle mit Kupferoxyd oder Bleichromat vorgenommen. Der Stickstoffgehalt des Brennstoffes ist nach der Kjeldahl'schen Methode zu ermitteln. Der Gehalt an Sauerstoff ergiebt sich als Rest, wenn die Summe von Kohlenstoff, Wasserstoff, Stickstoff, Wasser, Asche und flüchtigem Schwefel von 100 abgezogen wird.

7) Berechnung des Brennwertes der Kohle.

Nach Dulong berechnet man den Brennwert eines

zusammengesetzten Körpers aus der Summe der Verbrennungswärmen seiner Elementarbestandteile. Die Berechnung des Brennwertes wird nach folgenden Formelausdrücken vorgenommen:

$$W = [8100\,C + 34220\left(H - \frac{O}{8}\right) + 2500\,S] : 100 \text{ Kalorien}$$

$$W = [8100\,C + 28800\left(H - \frac{O}{8}\right) + 2500\,S - 600\,aq] : 100 \text{ Kalorien}$$

$$W = 81\,C + 290\left(H - \frac{O}{8}\right) + 25\,S - 6\,aq.$$

Erstere Formel ist auf flüssiges Wasser von 0°, die beiden letzteren sind auf Wasserdampf von 20° als Verbrennungsprodukt bezogen. C, H, O, S, aq (Wasser) sind die bei der Analyse der Kohle gefundenen Prozentgehalte an diesen Stoffen. $H - \frac{O}{8}$ ist die zur Bildung von chemisch gebundenem Wasser verbrauchte Wasserstoffmenge. Die Faktoren 8100, 28800, 2500 sind die Verbrennungswärmen der Elemente; das letzte Glied 600 aq ist die zur Verdampfung des hygroskopischen Wassers erforderliche Wärmemenge.

Die Formeln geben nur für Steinkohlen richtige oder annähernd richtige Zahlen, für Holz, Torf, Braunkohlen sind die Werte meist zu klein.

Die direkte Bestimmung des Brennwertes von Heizstoffen wird im Kalorimeter ausgeführt. Hierbei verbrennt man die Substanz unter Druck in einer Sauerstoffatmosphäre.

Der Brennwert durch 637 dividiert, giebt den „theoretischen Verdampfungseffekt" $\left(= \frac{W}{637}\right)$ des Heizstoffes. Dieser giebt die Gewichtsmenge Wasser von 0° an, welche durch 1 Gewichtsteil des Heizstoffes in Dampf von 100° verwandelt wird. Der in der Praxis erzielbare Verdampfungseffekt beträgt nur $^3/_5$—$^2/_3$ des theoretischen.

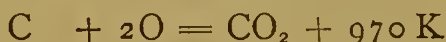
II. Kontrolle von Feuerungsanlagen.

Die Verbrennung der festen Heizstoffe kann in Feuerungsanlagen mit oder ohne Verwendung eines Rostes erfolgen. Man teilt daher die Feuerungsanlagen in Schacht-, Flamm- und Gefässöfen ein.

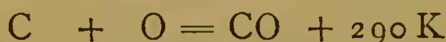
In den Schachtöfen (Hochöfen, Kalköfen, Etagenöfen etc.), welche vorwiegend für metallurgische Zwecke dienen, wird das Brennmaterial abwechselnd mit den Erzen in Schichten durch die Gicht eingetragen und zwar in dem Masse, als durch Verbrennen oder Wegschmelzen Raum geschaffen wird. Bei diesem Prozesse werden die oxydischen Erze reduziert und die so entstandenen Metallmengen durch die intensive Wärmeentwicklung der Verbrennung geschmolzen. Man unterscheidet daher in diesen Öfen eine Vorwärmungs-, Reduktions-, Schmelz- und Verbrennungszone. Während nun die für das Schmelzen des Metalles und der Schlacke nötige Wärmemenge gegeben ist, lässt sich der Reduktionsvorgang in verschiedener Weise hinsichtlich seines Wärmeverbrauches leiten. Die oxydischen Erze können direkt durch Kohlenstoff oder indirekt durch Kohlenoxyd reduziert werden. Es sind nun die Verbrennungswärmen von Kohlenstoff (12 gr) und Kohlenoxyd (28 gr) wesentlich verschieden:



$$CO + O = CO_2 + 680\,K$$



$$C + 2O = CO_2 + 970\,K$$



$$C + O = CO + 290\,K$$

Der Aufwand an Kohlenstoff, welcher z. B. pro Atom Eisen zu rechnen ist, beträgt:

für Eisenoxyduloxyd bei	direkter Reduktion	38,8 K°	Kohlenstoff
	indirekter „	16,2 K°	„
für Eisenoxyd bei	direkter „	43,1 K°	„
	indirekter „	17,7 K°	„

Ein zweiter Reduktionsprozess ist in dem Hochofenbetrieb die Überführung der Kohlensäure in Kohlenoxyd unter Mithilfe des Kohlenstoffs. Dieser übt hinsichtlich

des Wärmeverbrauchs die gleiche schädigende Wirkung aus. Zudem muss noch in Betracht gezogen werden, dass die Anwesenheit grösserer Mengen Kohlensäure das Reduktionsvermögen des Kohlenoxydes einschränkt bezw. aufhebt, wenn das Gasgemisch die Dissociationstemperatur der Kohlensäure hat.

Es ist daher das Verhältnis von Kohlenoxyd zu Kohlensäure ein Mass für den Gang des Ofens d. h. dafür, wie die indirekte Reduktion ausgenützt wird. Theoretisch sollte dieses 1,217 betragen, praktisch lässt sich nur ein solches von 0,673 erreichen.

Bei Flammöfen (für Verhüttung von Erzen, Raffination von Metallen, Sodaschmelzen etc.) kommt die zu erhitzende oder zu schmelzende Substanz nur mit den Flammengasen der Heizstoffe in Berührung. Es wird also eine möglichst vollständige Verbrennung des Heizmaterials angestrebt. Ein Gleiches wird bei den Gefässöfen bezweckt; als solche sind die Kessel-, Retorten-, Pfannenfeuerungen zu bezeichnen.

Der Wert eines Heizstoffes für eine bestimmte Feuerungsanlage wird daher praktisch geprüft durch die erzielbare Ausbeute, sei es an Schmelzgut, fertiger Schmelze oder Flüssigkeitsdampf. Analytisch werden hierbei nur die Ausgangsmaterialien hinsichtlich ihres Wirkungswertes untersucht. Der Betrieb darf während der Versuchszeit nicht geändert werden, da ja die Art des Arbeitens als Norm dient.

Man bestimmt z. B. die Leistungsfähigkeit einer Kohle für Kesselfeuerungen oder Verdampfungsanlagen, indem man ein grösseres Quantum davon (1000—10 000 kg) in der betreffenden Feuerungsanlage zur Verbrennung bringt. Der Versuch darf nur begonnen werden, nachdem der Inhalt der Kessel oder Pfannen bereits längere Zeit auf der Verdampfungstemperatur gehalten wurde. Man lässt zu Beginn und Ende des Versuches die Kohlen bis auf einen möglichst kleinen Rest niederbrennen. Die verdampfte Wassermenge wird beständig ersetzt durch Entnahmen aus

einem bereitgehaltenen Flüssigkeitsquantum. Bestimmt man noch das Gewicht der Kesselasche, so hat man sämtliche für eine praktische Beurteilung des Heizstoffes nötigen Daten.

Ist hingegen der Wirkungswert (Nutzeffekt) einer Feuerungsanlage festzustellen, oder die Art und Weise, in welcher das Brennmaterial ihr anzupassen ist, so sind umfassendere Bestimmungen nötig. Es müssen alsdann ausser obigen Werten noch analytisch ermittelt werden:

1) Der Heizwert der Kohle, wie Seite 379 angegeben.

2) Die Zusammensetzung der Rauchgase.

Die Rauchgase bestehen aus wechselnden Mengen von Kohlensäure, Sauerstoff und Stickstoff nebst kleinen Mengen von Russ. Kohlenoxyd wird bei nur einigermassen richtiger Heizung, wie dies bei solchen Versuchen doch vorausgesetzt werden muss, kaum in wesentlicher Menge vorkommen. Es genügt daher, den Gehalt der Rauchgase an Kohlensäure und Sauerstoff festzustellen. Die Gasproben werden an Ort und Stelle oder durch ein Zuleitungsrohr im Laboratorium mittels Aspirators entnommen. Für die Gasanalyse dient eine Gasbürette und je eine Absorptionspipette mit Natronlauge bezw. Phosphor.

Für die Zwecke der beständigen Betriebskontrolle dienen die sogenannten Dasymeter. Diese zeigen das spezifische Gewicht der hindurchgehenden Rauchgase und damit auch deren Kohlensäuregehalt beständig an. Die Apparate bestehen aus einer grossen Glaskugel, die an einer Art Wagebalken befestigt und im Gleichgewicht gehalten wird. Der Auftrieb der Kugel wird je nach dem Kohlensäuregehalt der beständig zu- und abströmenden Rauchgase verändert. Jede Änderung des Gleichgewichts wird durch einen langen Zeiger auf einer Skala sichtbar gemacht. Ein Kohlensäuregehalt der Gase von 1 % bedingt bei einem Inhalt der Kugel von einem Liter einen Auftrieb von 6,73 mgr. Der andere Arm des Wagebalkens trägt einen Kompensator für Luftdruck- und Temperaturveränderungen. Dieser

besteht aus einer U-förmig gebogenen und an einer Seite zugeschmolzenen Glasröhre, welche teilweise mit Quecksilber gefüllt ist. Der Zeiger wird durch ein kleines Laufgewicht auf 0 eingestellt, wenn nur reine Luft im Apparate ist. Die erwähnten Veränderungen werden durch den gleichsam als Barometerrohr fungierenden Kompensator korrigiert.

In ähnlicher Weise arbeitet die als Ökonometer bezeichnete Gaswage. Die Skala des Apparates zeigt z. B. für Steinkohlenfeuerung die in den Rauchgasen vorhandenen Prozente Kohlensäure

	1	2	3	4	5	6	7
und damit die	18,9	9,5	6,3	4,7	3,8	3,2	2,7
8	9	10	11	12	13	14	15
2,4	2,1	1,9	1,7	1,6	1,5	1,4	1,3

fache Menge des theoretisch eigentlich nur erforderlichen Luftquantums.

3) Die Temperatur der Rauchgase.

Die Temperatur der Abgase wird durch Pyrometer gemessen. Diese können Luftthermometer sein oder auf der Änderung des elektrischen Leitungswiderstandes beruhen.

Für die Messung der mit einem Brennstoff erzielbaren hohen Verbrennungstemperaturen dienen ausserdem noch Apparate, welche beruhen auf den Schmelzpunkten verschiedener fester Körper (Metalllegierungen, Seeger's Thonkegel aus Porzellanglasurmasse), auf der Ausdehnbarkeit fester Körper (Metalle, Graphit) oder der Abgabe der Wärme erhitzter Körper an Wasser (Kalorimeter).

Die Wärmeintensität, der pyrometrische Wärmeeffekt, kann aber auch berechnet werden nach folgender Formel:

$$T = \frac{W}{q \cdot s} = \frac{W}{q_1 s_1 + q_2 s_2 + \cdots}$$

Hierbei bedeutet W den Brennwert, q die Menge, s die spez. Wärme der Verbrennungsprodukte. 1 kg Kohlenstoff

giebt z. B. bei der Verbrennung in Luft 8140 Calorien; durch diese werden 3,66 kg CO_2 und 8,82 kg Stickstoff erhitzt, also:

$$T = \frac{8140}{3{,}66 . 0{,}217 + 8{,}82 . 0{,}244} = 2770^0.$$

Von diesen Werten sind für die Praxis selbstverständlich Abzüge vorzunehmen. Diese werden nur in beschränktem Masse anzubringen sein, wenn die Brennstoffe oder die Verbrennungsluft vorgewärmt wurden, der Luftüberschuss eingeschränkt wurde oder wasser- bezw. aschenarme Brennstoffe zur Verbrennung gelangten.

4) Die „praktische“ Asche.

Zu berechnen ist:

5) Der Wärmeverlust durch die Rauchgase.

Der Wärmeverlust durch die Rauchgase kann für praktische Zwecke nach folgender Formel berechnet werden:

$$W.V = 1{,}854\,(t' - t)\,c + 1{,}854\,(t' - t) \cdot \frac{100 - n}{n} \cdot c'.$$

Es sind hierbei: t' die Temperatur der Rauchgase, t diejenige der äusseren Luft, c die spez. Wärme von 1 cbm Kohlensäure (bis $150^0 = 0{,}41$; $150 - 200^0 = 0{,}43$; $200 - 250^0 = 0{,}44$; $250 - 300^0 = 0{,}45$; $300 - 350^0 = 0{,}46$), c' die spez. Wärme von 1 cbm Sauerstoff oder Stickstoff ($c' = 0{,}31$).

Jedes Kilogramm Kohlenstoff, in welcher Form es auch in dem Brennmaterial sein mag, giebt bei der Verbrennung 1,854 cbm Kohlensäure von 0^0 und 760 mm Druck. Wurden nun in den Rauchgasen n Vol. Proz. Kohlensäure gefunden, so ergiebt sich pro 1 kgr Kohlenstoff der Anteil von Sauerstoff + Stickstoff zu $1{,}854 \frac{100 - n}{n}$ cbm. Da ein 1 kgr Kohlenstoff einen Brennwert von 8140 Calorien besitzt, ist der Wärmeverlust durch die Rauchgase in Prozenten angegeben $= \frac{100 . W.V}{8140}$.

6) Der Wärmeverlust durch den Aschenfall.

Die Berechnung erfolgt gemäss dem Resultate der Aschenbestimmung.

7) Als Verlust durch Wärmeleitung und Strahlung wird die Differenz des an 100% fehlenden Wertes (meist 8—10%) angesetzt.

In der Wärmebilanz wird dem Heizwert der Kohle (= 100%) der Nutzeffekt der Feuerung und der Wärmeverlust in den Gasen, in dem Aschenfall und durch Strahlung gegenübergesetzt. Sämtliche Werte sind in Kalorien ausgedrückt, können daher in Prozenten der durch den Heizwert der Kohle gegebenen Zahl angegeben werden.

Die Bemessung des Luftüberschusses bei Feuerungen erfolgt auf Grund nachstehender Formeln:

1 kg Brennstoff braucht $0{,}08897\,C + 0{,}26688\,(H - \frac{O}{8})$ cbm Luft oder in guter Annäherung $0{,}1 . C$ cbm Luft. Der praktisch nötige Überschuss beträgt bei Gasfeuerungen das 1,5—2fache, bei Rostfeuerungen das 2,5—4,5 fache des theoretischen Wertes; dieser kann auch als Quotient aus 18,9 und dem Kohlensäuregehalt der Rauchgase berechnet werden.

Das thatsächlich bei dem Versuche bestehende Verhältnis der nötigen und verbrauchten Luftmenge ist stets mit anzugeben.

III. Untersuchung von gasförmigen Brennstoffen.

Die Heizgase, welche für die Grossindustrie in Betracht kommen, werden je nach ihrer Darstellungsweise als Luft- oder Generatorgas, Wassergas, Mischgas und Hochofengas bezeichnet.

Das Generatorgas wird in einer Art Ofen erzeugt, bei welchem die Verbrennungsprodukte vor ihrer Ableitung durch eine hohe Schicht Kohle dringen müssen. Hierbei wird die gebildete Kohlensäure zu Kohlenoxyd reduziert

und überhaupt eine Verwandlung des Kohlenstoffs in Kohlenoxyd angestrebt.

Wassergas erhält man durch Einwirkung von Wasserdampf auf glühenden Koks. In dem Gaserzeuger wird die Kohlenmasse abwechselnd durch Luft „heiss geblasen“ und durch Dampf „kalt geblasen“. Die in Betracht kommende Reaktion ist folgende:



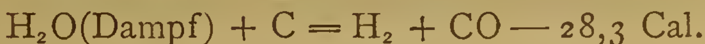
$$C + H_2O = CO + 2H.$$

Bei niederer Temperatur würde Kohlensäure entstehen:



$$C + 2H_2O = CO_2 + 4H.$$

Für die Darstellung von Mischgas wird zu der im Gaserzeuger glühenden Kohlenmasse in einem bestimmten Verhältnisse Luft und Wasserdampf eingeblasen, und zwar so, dass folgendes thermochemisches Gleichgewicht angestrebt wird:



$$H_2O(\text{Dampf}) + C = H_2 + CO - 28{,}3 \text{ Cal.}$$



$$C + O = CO + 29{,}3 \text{ Cal.}$$

Die hauptsächliche Zusammensetzung der einzelnen Gasarten ist folgende:

	Kohlenoxyd	Wasserstoff	Kohlensäure	Stickstoff
Luftgas	24%	5%	4%	65%
Wassergas	35%	52%	2%	4%
Mischgas	25%	18%	7%	48%
Hochofengas	24%	2%	12%	60%

Die Brennwerte der Gase bewegen sich innerhalb folgender Grenzen: Es giebt 1 cbm

Luftgas	800—1000	Kalorien
Wassergas	1300—1400	„
Mischgas	1250—1350	„
Gichtgas	800—1000	„

Die Zusammensetzung der Gase kann in der bereits Seite 344 angegebenen Weise mittels der Hempel'schen Gasbüretten, Absorptions- und Explosionspipetten ermittelt werden. Für die Zwecke der häufig wiederkehrenden Betriebsanalysen dient der Osat'-Lungesche Apparat. Dieser

besteht aus einer Messbürette, welche durch ein Glasrohr in direkter Verbindung mit 4 Absorptionsgefässen steht. Der Zugang zu jedem von ihnen kann aber durch einen Glashahn abgeschlossen werden. Jedes Absorptionsgefäss ist aus 2 cylindrischen Behältern, welche durch ein mässig enges Rohr mit einander verbunden sind, zusammengesetzt. In die Leitung von dem letzten Absorptionsgefäss bis zu dem als Abschluss dienenden Glashahn ist eine Verbrennungskapillare mit Palladiumasbest eingeschaltet. Für die Füllung der Messbürette und den Transport der Gase dient eine Niveauflasche. Das Einfüllen des zu untersuchenden Gases erfolgt durch ein Glasrohr, welches die Ansatzstutzen der Absorptionsgefässe und einen Abschlusshahn trägt. Bis zu letzterem wird das Gas durch einen Gummisauger angesogen, bis sicher alle Luft verdrängt ist; dann füllt man die Messbürette wie üblich. Der Transport des abgemessenen Gasquantums nach einem Absorptionsgefäss wird in ähnlicher Weise bewerkstelligt. Das Füllen der Absorptionsgefässe wird so vorgenommen, dass man in deren offene Schenkel die Lösungen einfüllt und diese in dem anderen Schenkel bis zum Glashahn mittels des Gummisaugers ansaugt. Als Absorptionslösungen dienen Kalilauge, Pyrogallussäure und ammoniakalische Kupferchlorürlösung, während Wasser als Abschlussflüssigkeit für den brennbaren Gasrest dient. Hat man aus dem zu untersuchenden Gase Kohlensäure, Sauerstoff und Kohlenoxyd durch Absorption entfernt, so füllt man den Gasrest mit Luft wieder auf 100 ccm auf und leitet das Gemisch mehrmals durch die mässig heiss (durch ein Lämpchen) gehaltene Verbrennungskapillare. Man überzeugt sich später durch einen erneuten Luftzusatz, ob die Verbrennung vollständig war. Es werden für 100 T. Luftgas 120 T. Luft, für Mischgas 150 T. gerechnet.

Der *Brennwert* der Gase kann ebenfalls aus den analytischen Daten berechnet werden. Er ist aber mittels

zweier von Hempel[1]) angegebenen Apparate einfach experimentell zu bestimmen und dauernd im Betrieb kontrollierbar.

1) Bestimmung des Brennwertes von Gasen.

Der Apparat für die Bestimmung des Brennwertes von Gasen besteht aus einem Kalorimetergefäss und einem Brenner, in welchem das zu untersuchende Gas, unter Beimischung von Sauerstoff, in kleiner Flamme verbrannt wird. Das Kalorimetergefäss wird von einem 34 cm langen, 5—6 cm weiten Glasrohr gebildet, in welches, von einem Kautschukstöpsel getragen, eine 18 cm lange, 3,3 cm weite Kupferröhre hineinragt. Die Kupferröhre ist oben durch einen Boden verschlossen. Man füllt in die Glasröhre genau 500 ccm Wasser und misst dessen Temperatur durch ein in $^1/_{20}$ Grad geteiltes Thermometer, während mittels eines Rührers gut durchgerührt wird.

Der Brenner besteht aus einer Messinghülse, welche oben ein Porzellanansatzstück trägt, damit keine Verluste durch Wärmeleitung eintreten können. In diese Hülse wird durch einen seitlichen Stutzen Sauerstoff geleitet, während in der Mitte durch ein ganz enges Kupferrohr Wasserstoff und durch ein etwas weiteres Rohr das zu untersuchende Gas zugeführt wird. Letzteres trägt ebenfalls ein Endstück aus Thon.

Der Brenner steht also in Verbindung mit einem Sauerstoffgasometer, einem Wasserstoffapparat und einem Gasreservoir. Letzteres wird mit dem zu untersuchenden Gas wie üblich gefüllt; als Niveaugefäss dient eine mit Thermometer versehene Mariotte'sche Flasche. Der Sauerstoff- und Wasserstoffstrom wird durch eingefügte T-stücke, welche gleich tief in Wasser tauchen, auf konstanter Stärke gehalten.

---

[1]) W. Hempel, Methoden zur Heizwertbestimmung der Gase. Zeitschrift f. angew. Chemie, 1901, S. 713.

Die Handhabung des Apparates ist folgende:

Man stellt ein Wasserstoffflämmchen von der Grösse eines Senfkornes her und leitet Sauerstoff zu. Hierauf stellt man das Kalorimetergefäss über den Brenner und lässt das zu untersuchende Gas zuströmen. Hat sich dieses unter hörbarem Geräusch entzündet, so löscht man das Wasserstoffflämmchen aus und lässt nun das Gas in dem Reservoir durch Wasser verdrängen, bis letzteres in die Verbindungsröhre nach dem Brenner eintritt. Man liest dann unter gutem Umrühren die Endtemperatur (den höchsten Wert) ab.

Behufs Kalibrierung des Apparates wird Wasserstoff in gleicher Weise verbrannt.

Das Wasserstoffflämmchen, welches zum Entzünden des Gases dient, habe stets dieselbe Grösse und verbleibe immer dieselbe Zeit (Anzahl z. B. 30 Sekunden) unter dem Kalorimetergefäss brennen, um diese Fehlerquelle auszuschalten.

Die Berechnung des Resultates erfolgt nach der Formel:

$$BW = \frac{\text{Temp.-erhöhg. bei Verbrennung des Gases} \times 3087}{\text{Temp.-erhöhg. bei Verbrennung von Wasserstoff}} \text{ Kalorien.}$$

Die Zahl 3087 ist die Anzahl Kalorien, welche 1 Liter Wasserstoff von 0° und 760 mm Druck bei der Verbrennung liefert.

Die Temperaturerhöhung im Kalorimetergefäss bei Verbrennung des Gases ist noch zu korrigieren, da die bei der Kalibrierung mit Wasserstoff gegebenen Bedingungen unter Berücksichtigung des Barometerdruckes, der Tension des Wasserdampfes und der Temperatur bezw. des Volumens des Gases herzustellen sind. Als Beispiel der Berechnung diene folgende Beleganalyse:

Versuchsdaten bei Verbrennung von

	Wasserstoff	zu untersuchendem Gas
Barometerdruck	755,2 mm	753,2 mm
Temperatur des Gases	6,1°	12,9°
Temperaturerhöhung im Kalorimetergefäss	10,83°	4,21°
Tension d. Wasserdampfes	7 mm bei 6,1°	11,1 mm bei 12,9°; Differenz der Werte = 4,1 mm

Inhalt des Gasreservoirs = 2388 gr.

Berechnung:

Korrektion bezüglich Tension bezw. Druck:

$$749{,}1 : 755{,}2 = 4{,}21 : x.$$

Korrektion bezüglich Temperatur bezw. Volumen:

$$1 : 1 + \frac{6{,}8}{273}.$$

Korrigierte Temperaturerhöhung: $x = 4{,}35°$ C.

Ansatz bezüglich des Brennwertes: $10{,}38 : 4{,}35 = 3087 : x$.

Brennwert: $x = 1239$ Kalorien.

2) Das Flammkalorimeter.

Das Flammkalorimeter ist ein Einlochbrenner, welcher in einem mit einer Skala versehenen Gascylinder brennt. Der Druck des ausströmenden Gases wird an einem als Manometer dienendem U-rohr abgelesen. Die Teilung ist rein empirisch festgestellt, indem man Gase von bekanntem kalorimetrischen Wert bei gleichbleibendem Druck verbrennt und die beobachtete Flammhöhe notiert.

Das Flammkalorimeter, welches eine beständige Kontrolle der Heizgase bezüglich ihres Brennwertes ermöglicht, beruht darauf, dass die Flamme um so grösser wird, je höher der Brennwert des Gases ist; denn die Flamme muss sich verlängern, wenn sie den für die Verbrennung nötigen Sauerstoff aufnehmen soll.

Erze und Hüttenprodukte.

Die Erze werden je nach dem Gehalte an Metall als arme oder reiche, nach den Beimengungen als quarzige, kiesige, spätige Erze bezeichnet. Hinsichtlich der äusseren Form unterscheidet man grossstückiges Stufferz und pulverförmigen Schlick.

Als Hüttenprodukte bezeichnet man alle bei metallurgischen Prozessen entstandenen Stoffe. Diese können entsprechend ihrem Werte oder ihrer Entstehung in Haupt-, Neben-, Zwischen- oder Abfallprodukte eingeteilt werden.

Hauptprodukte sind die rohen oder raffinierten Metalle, Legierungen (z. B. Hartblei, Kupfernickel, Nickeleisen etc.), die zusammengesetzten Körper wie Schwefelantimon, arsenige Säure, Kupfervitriol, Wolframsäure oder hüttenmännische Fabrikate wie Zinnober, Bleiglätte, Realgar etc. Die Nebenprodukte stehen ihnen an Wert gleich, sie werden nur bei einem bestimmten Prozesse in untergeordneter Menge erhalten; z. B. Cadmium und Quecksilber bei Verhüttung von Zinkblende, Wismut aus Kobalterzen, Silber aus Kupfer und Blei etc.

Die Erze können nur in den seltensten Fällen direkt auf Metall verarbeitet werden, wie z. B. bei Eisenerzen und Zinnstein. Es sind meist Zwischenprodukte herzustellen, welche konzentriert und endlich gar gemacht werden. Als Zwischenprodukte sind die beim Rösten oder Raffinieren erhaltenen Metalloxyde, die als Leche oder Steine bezeichneten niederen Sulfide (FeS, Cu_2S), oder die Speisen, welche aus Arseniden bestehen, zu betrachten.

Abfallprodukte sind die Schlacken, welche die Beimengungen der Erze mit Hilfe von Zuschlägen in einen spezifisch leichteren Schmelzfluss vereinen und damit deren Entfernung ermöglichen. Je nach dem Grade ihrer Silicierung (Gehalt an Kieselsäure bezw. Metalloxyden)

unterscheidet man Sub- (2 : 1), Singulo- (1 : 1) bis Trisilikate (1 : 3).

Die wichtigsten hüttenmännischen Operationen bestehen in einem Rösten und Schmelzen der Erze.

Das Rösten der Erze bezweckt, diese für ihre spätere Verarbeitung vorzubereiten. Man unterscheidet daher ein oxydierendes, reduzierendes und chlorierendes Rösten. Behufs Röstung werden die Materialien auf eine unter ihrem Schmelzpunkt gelegene Temperatur erhitzt, sei es bei Zutritt von Luft oder unter Zusatz von Kohle bez. Kochsalz. Sulfide oder Arsenide werden hierbei durch den Sauerstoff der Luft in Oxyde, Sulfate bez. Arseniate übergeführt, während gleichzeitig schweflige oder arsenige Säure entweicht. Um den Schwefel oder das Arsen daher vollständig aus den Röstprodukten zu entfernen, müssen diese durch Erhitzen mit Kohle reduziert und dann nochmals bei Luftzutritt geröstet werden. Kochsalz verwandelt bei höherer Temperatur die Sulfide in Chloride; diese Umsetzung wird für die Aufarbeitung der Silber- und Kupfererze benützt. Das Erhitzen der Erze an sich bedingt ein Trocknen und Calcinieren derselben, indem Wasser, Kohlensäure oder bituminöse Bestandteile ausgetrieben werden.

Das Schmelzen der Erze oder Hüttenprodukte kann bezwecken:

1) ein Reduzieren der Metalloxyde mit Kohle (wie z. B. bei Zinnstein, Eisenerzen, Bleioxyd).

2) ein Oxydieren von Metallgemischen, wobei der minderwertige Bestandteil oxydiert wird. Beispiele hierfür sind das Abtreiben von Werkblei, das Bessemern von Roheisen.

3) ein Entschwefeln höherer Metallsulfide. Hierbei gehen die Metalle mit geringerer Verwandtschaft zum Schwefel in die Schlacke, während beständige (niedere) Sulfide sich als spezifisch schwerere Masse in einem Stein oder Lech sammeln. Der zuerst erhaltene Stein (Dünn-

stein) wird durch Rösten und nochmaliges Schmelzen, wobei weitere Mengen von Verunreinigungen in die Schlacke gehen, konzentriert (Konzentrationsstein).

4) ein Überführen arsen- und antimonhaltiger Kobalt- und Nickelerze in sogenannte Speisen. Die Speisen sind blätterig und körnig, die Steine hingegen porös. Die Speisen werden durch wiederholtes Rösten und verschlackendes Schmelzen, ähnlich wie die Steine konzentriert. Es muss jedoch genügend Arsen zurückbleiben, um Ni_4As, Co_4As zu bilden. Durch schwefelhaltige Materialien, z. B. Schwefelkies, können die Speisen in Steine verwandelt werden.

5) ein Lösen, Verschlacken der Beimengungen. Für basische Gangarten dient Quarz oder künstliches Silikat, für kieselsäurehaltige Erze, Kalkstein oder Flussspat als Zuschlag.

6) ein Ausschmelzen (Saigern) leichtflüssigerer Metalle oder Metallverbindungen (z. B. Wismut und Schwefelantimon).

7) das Niederschlagen eines Metalles. Es setzt sich z. B. Schwefelblei und metallisches Eisen in Blei und Schwefeleisen um.

Alle diese und ähnliche hüttenmännische Prozesse (auf die nassen und elektrometallurgischen Verfahren sei hier nur hingewiesen) werden in ihrem Verlaufe selten beständig auf analytischem Wege kontrolliert. Man beschränkt sich darauf, die Ausgangs- und Hilfsmaterialien, die Haupt-, Zwischen- und Abfallprodukte in ihrer Zusammensetzung festzustellen, während die übrigen Anordnungen auf Grund der erfahrungsmässig gewonnenen Thatsachen getroffen werden.

I. Eisen.

Die Erze, welche vorwiegend für die Darstellung von Eisen dienen, sind:

1) Spateisenstein, $FeCO_3$, mit 30—40% Fe; dieser liefert bei der Verarbeitung meist ein phosphorfreies, manganreiches Eisen.

2) Brauneisenerz, wasserhaltige Eisenoxydhydrate von brauner Farbe. Dieses enthält: 30—55% Fe, 7—30% H_2O, 8—30% SiO_2 und giebt ein phosphorreiches Roheisen.

3) Roteisenstein, Eisenoxyd. Die besseren Sorten haben einen Eisengehalt von 40—60%.

4) Magneteisenstein, Fe_3O_4, mit 45—65% Fe; dieses wird in Deutschland wenig verhüttet.

Die Verarbeitung der Erze erfolgt nach ev. Rösten, um die Eisenoxydulverbindungen in Oxyduloxyde überzuführen, im Hochofen. Unter Zusatz geeigneter Zuschläge (Kalkstein) werden die Erze niedergeschmolzen. Im Zustande der Erweichung nimmt das durch Kohlenoxyd aus den Erzen freigewordene Eisen, teils Kohlenstoff aus dem Brennmaterial, teils leicht reduzierbare Bestandteile wie Phosphor, Schwefel, Kupfer, Mangan, Silicium auf. Ist eine genügende Menge Metall und damit auch Schlacke auf der Herdsohle angesammelt, so wird das Metall in flache Gräben, welche als Gussformen dienen, abgelassen. Das so erhaltene Roheisen wird in grössere Stücke zerschlagen, die man als Gänze oder Masseln bezeichnet.

Man unterscheidet zwei Arten von Roheisen:

1) das *graue Roheisen* ist eine Legierung gleichsam von Eisen mit 2—5% Kohlenstoff, 0,5—5% Silicium, 1,5—5% Mangan, 0,1—1,8% Phosphor und weniger als 0,1% Schwefel. Der Kohlenstoff ist zum grössten Teil als Graphit in dem Eisen abgeschieden und erteilt ihm eine graue Farbe.

2) das *weisse Roheisen.* Es ist härter und spröder als

1) und zeigt keine Graphitausscheidung. Das weisse Roheisen enthält ca. 3 % Kohlenstoff, kaum etwas Silicium, wohl aber bis 3 % Mangan. Weisseisen mit 4—5 % C und 5—25 % Mn heisst, wegen seines grossblättrigen, glänzenden Gefüges, *Spiegeleisen*. *Eisenmangane* (*Ferromangan*) sind Legierungen mit 30—90 % Mangan; diese zeigen einen dichten Bruch.

Das weisse Roheisen dient vorwiegend für die Darstellung von schmiedbarem Eisen, während das graue direkt zu Giessereizwecken (Gusseisen) verwendet wird.

Das schmiedbare Eisen wird je nach seiner Darstellung als Schweiss- oder Flusseisen bezeichnet.

Schweisseisen erhält man durch oxydierendes Schmelzen von Roheisen mit Schlacke im Flammofen. Hierbei ballt sich die Masse, welche durch gutes Durchrühren (Puddeln) entkohlt und dickflüssig wird, zu Klumpen zusammen. Letztere werden durch Walzen von anhaftender sowie eingeschlossener Schlacke befreit und damit in ihrer ganzen Masse zusammengeschweisst. Das Schweisseisen enthält stets etwas Schlacke. Die kohlenstoffreicheren (über 0,5 %) Sorten heissen *Schweissstahl*.

Flusseisen stellt man nach dem Bessemer Verfahren dar durch Einblasen von Luft in geschmolzenes Roheisen. Die Beimengungen des Eisens (Mn, Si, P, S, und teilweise C) werden oxydiert und durch basischen Zuschlag gebunden. Bei dem Martinverfahren schmilzt man in einem Flammofen Roheisen und Schmiedeeisen zusammen und oxydiert die Verunreinigungen durch die Flammengase.

Die kohlenstoffreicheren Sorten heissen *Flussstahl*.

Tiegelgussstahl wird beim Umschmelzen von Rohstahl für sich oder mit anderen Eisensorten im Tiegel erhalten.

Das schmiedbare Eisen wird je nach dem zurückgebliebenen Anteil von Beimengungen in seinen Eigenschaften verändert. Kohlenstoffgehalte von 0,5—1,5 % geben dem Eisen eine gewisse Festigkeit und Härte, so dass wir es als

Stahl bezeichnen. Ein Gleiches bewirkt eine Beimischung von 2,5—4% Nickel oder —1% Chrom. 0,02% Aluminium genügen, um das Eisen dicht (blasenfrei) zu erhalten. Mangangehalt bis 1,5% ist ohne Einfluss, eine grössere Menge bewirkt Sprödigkeit. Ebenso verhält sich Silicium, nur liegt hier die Grenze bei 0,7%. Phosphor bei einer Menge von 0,4% macht das Eisen kaltbrüchig; Flusseisen soll nicht mehr als 0,1%, Werkzeugstahl nur 0,03% davon enthalten. Schwefelgehalt von 0,04% erzeugt bei Schweisseisen Rotbruch; für Flusseisen sind bei Gegenwart von Mangan 0,12% zulässig.

A. Untersuchung der Erze.

Die wertbestimmenden Bestandteile (Fe, Mn, P etc.) der Erze werden meist in besonderen Proben, jedes für sich, ermittelt. Die Gesamtanalyse der Erze führt man kaum oder nur ausnahmsweise in einer einzigen Probe aus.

1) Bestimmung des Eisens.

a) Titration mit Zinnchlorür.

0,8—1 gr Erz (ev. vorhandene organische Substanzen sind vorher durch Glühen zu entfernen) werden in 12 bis 15 ccm konz. Salzsäure in einem bedeckten Becherglas oder Erlenmeyer-Kolben unter Erwärmen und Umschütteln gelöst. Man prüft alsdann mittels Ferrocyankalium in einer Tüpfelprobe, ob Ferroionen zugegen sind. Waren solche vorhanden, so setzt man entsprechend kleine Mengen Kaliumchlorat zu und kocht bis zum Verschwinden des Chlorgeruches. Die Lösung wird nur filtriert, wenn der Rückstand gefärbt ist und folglich durch Schmelzen mit Kaliumnatriumcarbonat aufzuschliessen ist. Man verdünnt die Lösung auf 200—300 ccm und entfärbt sie in Siedehitze mit gemessener Zinnchlorürlösung, deren Überschuss mit Jodlösung zurücktitriert wird (siehe Seite 303).

b) Titration mit Kaliumpermanganat.

Die Titration des Eisens mittels Zinnchlorür wird

ungenau, wenn etwas grössere Mengen Kaliumchlorat anzuwenden sind. Enthält die Lösung vorwiegend Ferroionen, so reduziert man in der Siedehitze den Rest an dreiwertigem Eisen durch tropfenweisen Zusatz von Zinnchlorürlösung. Ist Entfärbung eingetreten, so kühlt man ab und zerstört überschüssiges Chlorür durch Zusatz von Quecksilberchloridlösung (1 : 20). Die schwach trübe Flüssigkeit wird in einer Porzellanschale auf einen Liter verdünnt, mit 20 ccm Manganlösung (50 gr Mangansulfat in einem Gemisch von 75 ccm konz. Schwefelsäure und 200 ccm Wasser gelöst) versetzt und mit Permanganatlösung titriert.

Die Manganlösung verhindert die Zersetzung der Permanganatlösung durch Salzsäure.

2) Bestimmung des Mangans.

Manganlösungen setzen sich bei Gegenwart von Zinkoxyd mit Permanganatlösung nach folgenden Verhältnissen um:



$$3MnCl_2 + 2KMnO_4 + 2ZnO = 2KCl + 5MnO_2 + 2ZnCl_2.$$

5—0,5 gr Erz werden in 80—20 ccm Salzsäure (sp. G. 1,1) gelöst; etwa vorhandene Mengen von zweiwertigen Erzen sind nach dem Verdünnen der Flüssigkeit mit Kaliumchlorat (0,3 gr pro 1 gr Erz) höher zu oxydieren, worauf man die Lösung zu einem Liter auffüllt.

200 ccm der Lösung werden zusammen mit 500 ccm Wasser auf etwa 50° erwärmt und dann in kleinen Portionen mit aufgeschlämmtem Zinkoxyd versetzt, bis alles Eisen ausgefällt ist und die überstehende Flüssigkeit farblos und durchsichtig erscheint. Alsdann erhitzt man die Flüssigkeit bis nahe zum Sieden und giebt unter Umschütteln Permanganatlösung hinzu, bis die Lösung bleibend rosa gefärbt ist. Sollte beim Erwärmen der Flüssigkeit Trübung infolge eines Überschusses an Zinkoxyd eintreten, so ist diese durch Salzsäure zu entfernen.

3) Bestimmung des Phosphors.

4 gr bezw. 2 gr (phosphorreiches) Erz werden in einem

100 ccm-Kölbchen gelöst und alsdann im Wasserbad mit konz. Salpetersäure versetzt, bis die Umwandlung der Ferroionen beendet ist. Alsdann füllt man die Flüssigkeit mit Wasser zur Marke auf, filtriert durch ein trockenes Filter und bestimmt in 50 ccm Filtrat die Phosphorsäure nach der Molybdänmethode.

War Arsensäure in der Lösung zugegen, so muss das Magnesiumammoniumphosphat in Salzsäure gelöst werden. Man fällt alsdann durch Einleiten von Schwefelwasserstoff Schwefelarsen und -molybdän aus und scheidet im Filtrate wieder die Phosphorsäure durch Chlorammonium- und Ammoniakzusatz ab.

4) Bestimmung des Schwefels.

Der Gesamtschwefelgehalt wird durch Schmelzen des Erzes (3 gr) mit Soda und Salpeter in Schwefelsäure verwandelt, welche in üblicher Weise bestimmt wird.

5) Bestimmung der Kieselsäure.

Die Kieselsäure wird wie üblich bestimmt, nur digeriert man das Erz zuerst mit Salzsäure, verdünnt hierauf die Flüssigkeit mit dem gleichen Volumen Wasser, filtriert und wäscht den Rückstand aus. Letzterer wird dann mit Natriumkaliumcarbonat geschmolzen und auf Kieselsäure in gewohnter Weise aufgearbeitet.

6) Gesamtanalyse.

Der Gehalt an Wasser und organischen Substanzen wird in einer besonderen Probe des Erzes bestimmt. Enthält es weder Kohlensäure noch Eisenoxydulverbindung, so trocknet und glüht man einfach 1 gr des Musters. Bei Gegenwart dieser Bestandteile entwässert man das Erz durch Erhitzen in einem Kugelrohr aus schwer schmelzbarem Glas. Ein Strom trockener Luft führt das Wasser zu einem Chlorcalciumrohr, dessen Gewichtszunahme bestimmt wird. Die organischen Substanzen ermittelt man hinsichtlich ihrer Menge durch Elementaranalyse; es sind aber hierbei die

in dem Erze gefundenen Mengen Wasser und Kohlensäure in Abzug zu bringen.

a) Gesamtanalyse bei einem Gehalt an Fe, Al, Mn, Ca, Mg, SiO_2, P_2O_5.

3 gr Erz werden mit Salzsäure digeriert, um die Kieselsäure abzuscheiden. Man trennt diese durch Filtration ab und fällt in dem genau neutralisierten und verdünnten Filtrat Eisen, Aluminium und Phosphorsäure durch Natriumacetat in der Siedehitze aus. Dieser Niederschlag wird nach dem Auswaschen in heisser verdünnter Salpetersäure (1 : 1) gelöst und im Messkolben auf 250 ccm aufgefüllt. Man bestimmt in 3 Proben dieser Lösung Eisen, Phosphorsäure und die Summe von Eisen, Aluminium und Phosphorsäure. In dem Filtrate vom Acetatniederschlag fällt man das Mangan durch Zusatz einiger Tropfen Brom in der Siedehitze aus. Dieses ist alkalihaltig und wird daher bei höherem Mangangehalt nach dem Abfiltrieren titrimetrisch bestimmt. In der manganfreien Lösung wird Calcium und Magnesium wie üblich bestimmt.

Bei Gegenwart von Zink wird das Filtrat des Acetatniederschlages zuerst mit Schwefelwasserstoff gefällt und nach dem Abfiltrieren des Zinksulfides, wie oben beschrieben, weiter behandelt.

b) Gesamtanalyse bei Anwesenheit von Cu, Pb, Sb, As.

Arsen wird in einer besonderen Probe des Erzes durch Abdestillieren im Salzsäurestrom und nachfolgende Titration bestimmt. Für die Gesamtanalyse behandelt man 10 gr Erz mit 60—70 ccm Salzsäure und erwärmt dann noch einige Zeit mit etwas Salpetersäure, um vorhandene Sulfide zu zerlegen und Ferroverbindungen zu oxydieren. Hierauf verdünnt man mit 50 ccm Wasser, filtriert und engt das Filtrat auf 12 ccm ein. Diese Lösung wird in einen Scheidetrichter von 200 ccm Inhalt gegeben und die Schale mit 40 ccm Salzsäure (sp. G. 1,12) nachgespült. Die salzsaure Lösung schüttelt man vorsichtig mit dem gleichen

Volumen Äther mehrmals aus, um das Eisenchlorid aus der wässerigen Lösung zu entfernen. Sind die ätherischen Auszüge nicht mehr grün gefärbt, so verdampft man die wässerige Lösung zur Trockne.

Inzwischen war der Kieselsäurerückstand mit Natriumkaliumcarbonat aufgeschlossen und die Kieselsäure aus der Lösung der Schmelze abgeschieden worden. Das Filtrat des Kieselsäureniederschlages wird mit dem Rückstand der Hauptlösung vereint und dann mit Schwefelwasserstoff gesättigt. Die gefällten Sulfide werden mittels Kaliumsulfid getrennt. Blei bestimmt man als Sulfat, Kupfer als Sulfür, Antimon als Antimontetroxyd. Das Arsen ist bei dem Abdampfen der mit Äther ausgeschüttelten Lösung verflüchtigt worden. Das Antimon fällt man aus der Alkalisulfidlösung, löst es aber wieder in Salzsäure unter Kaliumchloratzusatz auf und scheidet das Metall nochmals als Sulfid ab. Der Niederschlag wird in ein Glühschälchen gespritzt, das mit Ammonnitrat getränkte Filter eingeäschert und sein Rückstand samt dem Sulfid mit einigen Tropfen konz. Salpetersäure verdampft, erhitzt und geglüht.

Die übrigen Metalle sind wie unter a) angegeben zu bestimmen.

B. Untersuchung der Zuschläge.

Der meistens als Zuschlag dienende Kalkstein wird, wenn dies nötig ist, auf einen Gehalt an Kieselsäure, Eisenoxydul, Thonerde, Kalk und Magnesia, ev. noch Schwefel und Phosphor untersucht.

C. Untersuchung des Roheisens und schmiedbaren Eisens.

1) Das Auflösen der Metallproben.

Je nach dem Zwecke der Analyse löst man das Metall in Salzsäure (5 ccm Säure, vom sp. G. 1,12, pro 1 gr Eisen) oder in Salpetersäure (12 ccm Säure, v. sp. G. 1,2, pro 1 gr Metall). Es sind genügend grosse Gefässe anzuwenden,

damit durch die heftige Gasentwicklung beim Lösen keine Verluste verursacht werden; ev. ist unter Kühlung zu lösen; man erhitzt dann erst später die Lösung zum Sieden. Siliciumreiche Eisensorten löst man in einem Gemisch von Salzsäure und Brom (20 ccm Salzsäure, 2 ccm Brom pro 1 gr Eisen).

2) Bestimmung des Siliciums.

1 gr graues Roheisen, 2 gr Weisseisen oder Bessemerflusseisen oder 5 gr Schweiss- oder Thomasflusseisen werden in Salpetersäure gelöst. Die Lösung verdampft man zur Trockne und setzt dann die Schale während 30 Minuten auf eine zum Rotglühen erhitzte Stelle eines Sandbades. Nach dem Erkalten digeriert man den Rückstand mit konz. Salzsäure (8 ccm pro 1 gr Metall) und verdampft das Gemisch. Diesen Rückstand nimmt man wiederum in etwas Salzsäure auf, verdünnt mit etwas Wasser und filtriert die Kieselsäure, welche noch geringe Mengen Graphit, Eisen und Mangan enthält, ab, wäscht sie gut aus und schmilzt sie mit Soda und etwas Salpeter. Aus der Schmelze wird die Kieselsäure in üblicher Weise abgeschieden. Die Filtrate werden im Messkolben auf ein bestimmtes Volumen aufgefüllt und für die Bestimmung von Phosphor und Mangan verwendet.

3) Bestimmung des Mangans.

Der Mangangehalt der Eisensorten wird genau wie derjenige der Erze bestimmt. Soll nur der Mangangehalt analysiert werden, so löst man 0,3—0,5 gr Ferromangan, bezw. 1 gr Spiegeleisen, 2,5 gr sonstiges Eisen in konz. Salzsäure (25—30—50 ccm), oxydiert durch Zusatz von Kaliumchlorat (1—3 gr) und titiert das in Lösung befindliche Mangan.

4) Bestimmung des Phosphors.

Der Phosphor der Eisensorten wird nach der Molybdänmethode als Phosphorsäure bezw. Pyrophosphat bestimmt. Bei siliciumreichen Metallen (grauem Roheisen)

verwendet man zur Phosphoranalyse die Filtrate des Kieselsäureniederschlages. Bei siliciumarmen Eisensorten (weisses Roheisen, schmiedbares Eisen) verfährt man in folgender Weise, wenn nur der Phosphorgehalt bestimmt werden soll:

Man löst in einem Erlenmeyer-Kolben 0,3 gr Thomasroheisen, bezw. 1 gr Schweisseisen, 5 gr Flusseisen in Salpetersäure (30—40—80 ccm). Der Kolben wird durch einen eingehängten Trichter während der heftigen Reaktion bedeckt gehalten. Nach beendigter Lösung lässt man in die siedende Flüssigkeit 10 ccm Permanganatlösung (1 : 50) einfliessen, kocht zwei Minuten lang und löst dann wieder das abgeschiedene Superoxyd durch Zusatz von 2—2$^1/_2$ ccm Kaliumoxalatlösung (1 : 4). Die klare Lösung wird mit Ammoniak solange versetzt, als der entstehende Niederschlag wieder gelöst wird; dann fällt man mit Molybdänlösung aus.

Das Permanganat bewirkt die Oxydation des Kohlenstoffs; der Siliciumgehalt ist ohne Einfluss auf diese Bestimmung.

5) Bestimmung des Schwefels.

Der Schwefelgehalt des Eisens wird kolorimetrisch bestimmt. Der hierzu dienende Wiborgh'sche Apparat[1]) besteht aus einem weithalsigen Kölbchen, welches durch einen doppelt durchbohrten Stöpsel abgeschlossen ist. Letzterer trägt einen cylindrischen Aufsatz (Weite 58 mm) und einen Tropftrichter. Auf dem Rande des Aufsatzes kann zwischen Gummi und Holzringen ein Zeugläppchen festgeklemmt werden. Das Läppchen ist mässig feines, ungestärktes Baumwollenzeug, welches man vorher in 5%-iger Cadmiumacetatlösung tränkte und hierauf trocknete. Die Bestimmung wird derart ausgeführt, dass man 0,1—0,8 gr Eisen in einem an Platindraht hängenden Glaseimerchen in den Kolben bringt, der zur Hälfte mit Wasser gefüllt

---

[1]) Stahl u. Eisen 6, 230.

ist. Man erhitzt das Wasser vorher zum Sieden, um die Luft zu verdrängen, und schüttelt dann nach Entfernung des Brenners die Probe ins Wasser. Ist das Baumwollenzeug gleichmässig durchfeuchtet, so lässt man verdünnte Schwefelsäure (1 : 5) langsam zufliessen (3 ccm pro 0,1 gr Eisen). Ist alles Eisen gelöst, so kocht man noch 8—10 Minuten, entfernt dann die Zeugscheibe, legt sie auf weisses Filtrierpapier und vergleicht den Farbenton des entstandenen Cadmiumsulfides mit einer empirisch hergestellten Skala.

6) Bestimmung des Gesamtkohlenstoffs.

Der Kohlenstoff des Eisens, welcher als krystallinischer Graphit oder amorphe Temperkohle eingelagert, als chemisch gebundene Karbidkohle oder als mit Eisen legierte Härtungskohle vorkommt, wird behufs seiner Bestimmung in Kohlensäure übergeführt.

Der für die Analyse dienende Apparat[1]) besteht aus einem Trockenturm für Luft, einem Entwicklungskolben, einem Verbrennungsrohr und vier U-röhren; diese sind gefüllt mit Schwefelsäure, glasiger Phosphorsäure und Natronkalk (2 Röhren). In dem Hals des Entwicklungskolben befindet sich ein kleiner Glaskühler mit Schliff; seitlich ist das Ableitungsrohr für die Kohlensäure angebracht, ferner ist in die Kolbenwand und bis fast auf den Boden reichend ein Rohr eingesetzt, welches für das Einfüllen der Säure und zum Einleiten von Luft dient. Das Verbrennungsrohr ist mit Kupferoxyd gefüllt.

Der Entwicklungskolben wird mit 25 ccm gesättigter Chromsäurelösung, 150 ccm Kupfervitriollösung (200 gr Salz im Liter enthaltend) und 200 ccm konz. Schwefelsäure beschickt. Diese Säuremischung wird 10 Minuten lang im Sieden erhalten. Hierauf leitet man Luft ein und

---

[1]) Corlei's Apparat für die von Särnström angegebene Methode, siehe St. u. E. 14, 587.

stellt die Verbindung mit dem angeheizten Verbrennungsrohre und den Absorptionsröhren her. Nach kurzer Zeit werden die Absorptionsröhren abgenommen, gewogen und wieder angeschlossen. Man trägt jetzt die Probe, 0,5—5 gr Eisen, ein und heizt so an, dass die Flüssigkeit nach 15—20 Minuten ins Sieden kommt. Das Erhitzen setzt man 1—2 Stunden unter beständigem Einleiten von Luft fort. Nach dieser Zeit wird die Gewichtszunahme der Absorptionsröhren festgestellt.

Das Chromsäuregemisch oxydiert den zurückbleibenden Kohlenstoff, das Kupferoxyd hingegen die Kohlenwasserstoffe, welche beim Lösen des Eisens in Kupfersulfat entweichen.

D. Untersuchung der Schlacken.

Die Untersuchung der Schlacken wird analog der Analyse von Erzen ausgeführt.

II. Kupfer.

Das wichtigste Material für die Gewinnung von Kupfer bilden die geschwefelten Erze. Zu diesen gehören:

1) Kupferkies, $CuFeS_2$, mit 34,6% Cu.
2) Buntkupferkies, Cu_3FeS_3, mit 42—70% Cu.
3) Kupferglanz, Cu_2S, mit 79,9% Cu.
4) die Fahlerze, Sulfosalze mit As_2S_3 und Sb_2S_3 als Sulfosäuren, Cu_2S, Ag_2S, FeS, ZnS, HgS als Sulfobasen.
   Die Antimonfahlerze sind meist silberreich; sie enthalten 15—43% Cu und 0—35% Ag.
5) Kupferhaltiger Schiefer mit 2,5—3% Cu und 0,015% Ag. Dieser besitzt folgende Zusammensetzung: SiO_2 38%, Al_2O_3 16%, CaO 14%, MgO 3,5%, CO_2 7%, S 3%, bituminöse Substanzen 15% etc.
6) Kupferhaltige Kiesabbrände mit 3—4% Cu, 55—60% Fe, 3—4% S, 1% Pb etc.

Die oxydischen Erze wie Rotkupfererz, Malachit, Kieselkupfer, Atakamit und andere kommen weniger in Betracht.

Die geschwefelten Erze werden vorwiegend auf trockenem Wege verarbeitet, die oxydischen hingegen in Lösung.

Die Kiese werden bei ihrer Verhüttung zuerst teilweise geröstet; es muss aber bei jedem Rösten soviel Schwefel zurückbleiben, dass bei einem reduzierenden Schmelzen des Röstgutes alles Kupfer sich als Halbschwefelkupfer in einem spezifisch schwereren Dünnstein unter den verschlackten Beimengungen sammeln kann. Die Dünnsteine werden in gleicher Weise wie die Kiese behandelt; sie liefern nach mehrmaliger Wiederholung des Röst- und Schmelzverfahrens einen Konzentrationsstein. Hierbei ist um so langsamer der Stein an Kupfer anzureichern, je höher der Arsen- oder Antimongehalt der Erze bei gleichzeitiger Anwesenheit von Blei und Eisen ist, damit die Bildung von Speisen vermieden wird. Die Zusammensetzung der Dünn- und Konzentrationssteine sowie der abfallenden Schlacken ist wesentlich folgende, z. B.:

Dünnstein,		-Schlacke.		Konzentrationsstein,		-Schlacke.	
Cu	42%	CuO	0,3%	Cu	70%	CuO	0,6%
Fe	25%	FeO	46%	Fe	3%	FeO	46%
Zn	5%	ZnO	6%	Zn	1,5%	ZnO	6%
Pb	4%	Al_2O_3	14%	Pb	3%	Al_2O_3	17%
S	22%	SiO_2	25%	S	20%	SiO_2	27%

Der Konzentrationsstein wird für sich in Flammöfen oxydierend geschmolzen, die Schlacke entfernt und das Kupfer teilweise oxydiert, damit sich das entstandene Oxydul mit dem Rest an Sulfür in metallisches Kupfer, sogenanntes Schwarzkupfer, und schweflige Säure umsetze.

Das *Schwarzkupfer* enthält bis 95% Cu neben wechselnden Mengen von Fe, S, Pb, Zn, Bi, Ni, As, Sb, Ag etc.

Es wird durch nochmaliges oxydierendes Schmelzen oder elektrolytisch gereinigt.

Das *Gar-* oder *Raffinadkupfer* ist meist 99%ig; es enthält etwas Kupferoxydul und Spuren der im Schwarzkupfer vorkommenden Metalle.

Elektrolytisches Kupfer ist fast chemisch rein.

Behufs Verarbeitung der Kupfererze auf nassem Wege werden die oxydischen oder geschwefelten Erze auf Sulfat oder Chlorid geröstet bezw. mit Säuren gelöst. Aus den Vitriol- oder Chloridlaugen wird alsdann durch Eisen das sogenannte *Cementkupfer* gefällt, welches noch der Raffination zu unterwerfen ist.

A. *Untersuchung der Erze, Steine und Schlacken.*

1) Auflösung der Erze, Steine und Schlacken.

Geschwefelte Erze und Kupfersteine werden in schräg gestellten Glaskolben auf geheiztem Sandbade mit konz. Salpetersäure oder mit Königswasser behandelt. Nach vollendeter Einwirkung fügt man meist überschüssige, konzentrierte Schwefelsäure hinzu und vertreibt die anderen Säuren durch stärkeres Erwärmen.

Fahlerze und Kupferspeisen erwärmt man mit einer Mischung von Salpetersäure und Weinsäure (30 ccm HNO_3 v. sp. G. 1,2, 10 gr Weinsäure pro 1 gr Substanz).

Kupfersilikate und Schlacken zerlegt man durch Kochen mit 50%iger Schwefelsäure unter Zusatz von etwas Salpetersäure. Eisenreiche Schlacken (Konzentrations- oder Spurschlacken) zersetzt man durch Erwärmen mit Salzsäure und etwas Kaliumchlorat. Schwer aufschliessbare Schlacken werden mit verdünnter Schwefelsäure und Fluorkalium in der Wärme digeriert und hierauf behufs Zersetzung der Fluoride stärker erhitzt.

Oxydische Erze werden in verdünnter Salpetersäure oder Schwefelsäure in der Wärme gelöst.

Bituminöse Schiefer sind vor dem Lösen erst zu rösten.

2) Bestimmung des Kupfers. (Kupferproben.)

a) Die von Kerl modifizierte schwedische Probe.

5 gr Erz werden mit 50 ccm Königswasser im Erlenmeyer-Kolben auf dem Sandbade erwärmt. Nach ca. 30 Minuten ist die Einwirkung beendet; man fügt nun 10 ccm konz. Schwefelsäure hinzu und lässt einkochen, bis Dämpfe von Schwefelsäure entweichen. Der Kolbeninhalt wird nach dem Erkalten mit ca. 50 ccm Wasser verdünnt und während einiger Minuten aufgekocht. Die erhaltene Lösung wird nach dem Erkalten filtriert. Der Filterrückstand, Bleisulfat, Schwefel, Gangart etc., soll reingelb sein.

Die Kupferlösung wird behufs Ausfällung des Metalles mit Eisendraht (2 Stücke 2—2,5 mm stark, 30 mm lang) in der Wärme behandelt. Man erwärmt die Lösung nach Zusatz von 5 ccm konz. Schwefelsäure in einem mit Trichter bedeckten Kolben. Das Kupfer ist nach etwa einer halben Stunde ausgefällt und bildet einen schwammigen Überzug der Drahtstücke. Das Ende der Reaktion stellt man durch Eintauchen eines blanken Probedrahtes fest. Die Flüssigkeit im Kolben wird alsdann mit kaltem Wasser verdünnt, durch Abgiessen und mehrmaliges Dekantieren mit kaltem sowie heissem Wasser vollständig entfernt. Man schüttet hierauf (durch Umstürzen des Kolbens) das Kupfer und die Reste der Eisendrähte in eine Porzellanschale, streift den Metallschwamm vollständig von den Drähten ab und dekantiert das nötige Spülwasser zur Sicherheit in ein Becherglas ab. Das Kupfer wird nochmals mit Wasser, zuletzt mit Alkohol gewaschen und hierauf im Luftbad getrocknet. Man kann es als Metall oder nach vorhergehendem Glühen als Oxyd zur Wägung bringen.

b) Fällung des Kupfers durch Natriumthiosulfat.

Natriumthiosulfat fällt Kupfer aus seiner Lösung als Sulfid; bei Verwendung dieser Reaktion für die Erzanalyse sind vorher Kieselsäure, Silber als Chlorid, Blei als Sulfat zu entfernen. Das erhaltene Sulfid führt man durch Glühen

in Oxyd über, wobei gleichzeitig Zinn, Arsen und Antimon, wenn sie in minimalen Mengen vorhanden waren, verflüchtigt werden.

1 gr Erz wird in 7—10 ccm Salpetersäure gelöst; die Lösung dampft man hierauf mit 10 ccm konz. Schwefelsäure ein, bis weisse Säurenebel auftreten. Nach dem Erkalten verdünnt man den Rückstand mit Wasser und giebt einige Tropfen Salzsäure hinzu. Die Flüssigkeit wird filtriert, der Filterrückstand mit 1%iger Schwefelsäure und zuletzt mit Wasser ausgewaschen. Das Filtrat kocht man in einer Porzellanschale mit 5 gr Natriumthiosulfat, bis sich das abgeschiedene Kupfersulfid zusammengeballt hat, filtriert dann sofort ab und wäscht schnell mit heissem Wasser aus. Das Filter wird samt dem Niederschlage in einem geräumigen Porzellantiegel verascht und das Sulfid durch Glühen bei Luftzutritt vollständig in Oxyd übergeführt.

c) Titration des Kupfers mit Rhodanammonium.

Das Kupfer wird bei dieser Methode durch überschüssige, gemessene Rhodanlösung als Rhodanür gefällt. Den Überschuss an Reagens titriert man mit Silberlösung zurück. Das Resultat der Analyse wird nur durch Anwesenheit von Silber, Quecksilber und Halogenen beeinflusst.

Die Substanz wird in einem Halbliterkolben durch Salpetersäure gelöst; nach Neutralisation der Säure füllt man im Kolben auf und entnimmt 100 ccm der filtrierten Lösung zur Titration.

d) Kolorimetrische Bestimmung des Kupfers.

Die kolorimetrische Bestimmung des Kupfers wird bei Erzen und Hüttenprodukten ausgeführt, wenn der Kupfergehalt nicht mehr als 1% beträgt. Bei dieser Methode vergleicht man ein bestimmtes Volumen der ammoniakalisch gemachten Erzlösung hinsichtlich der Tiefe seiner Färbung mit einer Skala von ähnlichen Kupferlösungen bekannten Gehaltes an Metall.

Man stellt sich eine Kupferlösung her, welche in 100 ccm genau 100 mg Kupfer enthält. Die Vergleichslösungen werden in der Weise bereitet, dass man in Musterflaschen je 10, 7,5, 5, 4, 3, 2, 1 ccm der Lösung zusammen mit 10 ccm Ammoniak auf 100 ccm verdünnt. Diese Lösungen werden gut verschlossen aufbewahrt.

Behufs Lösung des Erzes, z. B. Kupferschiefer, röstet man 2 gr Schiefer, löst das Röstgut in 15 ccm einer Mischung von 3 T. Schwefelsäure und 1 T. Salpetersäure und erhitzt das Gemenge, bis weisse Dämpfe entweichen. Nach dem Erkalten nimmt man die Masse in Wasser auf, verdünnt auf 100 ccm, fügt 30 ccm starkes Ammoniak hinzu, rührt um und filtriert die Flüssigkeit in ein Musterglas. Das Filtrat wird auf 200 ccm aufgefüllt und mit den Titerflüssigkeiten verglichen. Unterschiede von 0,03 % Cu können bei diesem kolorimetrischen Verfahren noch erkannt und damit gemessen werden. — Sind störende Beimengungen, z. B. Nickel, Kobalt, Eisenarseniat etc. vorhanden, so fällt man das Kupfer zuerst als Sulfid und löst dieses allein in Salpetersäure.

3) Bestimmung des Schwefels.

Bleifreie Erze und Steine werden mit rauchender Salpetersäure oxydiert. 0,3 gr Substanz übergiesst man mit 10—15 ccm Säure in kleinen Anteilen. Nach einstündigem Digerieren erwärmt man gelinde und steigert die Temperatur so, dass die Flüssigkeit nach 3 Stunden 70° heiss ist. Man erhitzt jetzt noch 1 Stunde zum Sieden und dampft dann die Lösung in einer Schale zuerst für sich, dann mit Salzsäure ein und bestimmt die Schwefelsäure in üblicher Weise.

Bleihaltige Materialien werden behufs Oxydation mit Soda und Salpeter geschmolzen.

B. Untersuchung von Schwarzkupfer, Cementkupfer und Garkupfer.

Die drei wichtigsten Sorten des Kupfers haben im Durchschnitt folgende Zusammensetzung:

	Schwarzkupfer		Cementkupfer	Garkupfer
Kupfer	94,52		77,45	99,15
Sauerstoff			3,65 (incl. H_2O)	0,09
Schwefel	0,86	SO_3	4,58	0,005
Silber	0,03		0,10	0,058
Blei	1,93		0,63	0,023
Wismut			0,006	Spur
Antimon			0,15	0,002
Arsen			0,04	0,6
Eisen	0,62	Fe_2O_3	6,72	0,001
Nickel	0,76	}	0,03	0,081
Kobalt	0,23	}		
Zink			1,02	

Die Eigenschaften des Kupfers werden durch metallische Beimengungen in folgender Weise beeinflusst: Von allen Metallen erweist sich Wismut als am meisten schädigend. Ein Gehalt von 0,05 % Wismut bewirkt Kaltbruch; ist das Metall aber als Antimoniat in dem Kupfer, so ändert es dessen Eigenschaften nicht. 0,3 % Blei erzeugt Rotbruch, 0,5 % Arsen oder Antimon sind in metallischer Form unschädlich, als arsensaures bezw. antimonsaures Kupfer verursachen sie Kaltbruch. Kobalt, Nickel und Zinn sind in geringen Mengen ohne Einfluss auf die Güte des Kupfers.

1) Bestimmung des Kupfers.

10 gr der Kupferprobe werden in 40 ccm HNO_3 von 1,4 sp. Gew. gelöst und alsdann im Messkolben auf 250 ccm verdünnt. In 50 ccm der Lösung bestimmt man den Kupfergehalt elektrolytisch.

Zink, Nickel, Kobalt und Eisen stören, wenn sie nicht in grösserer Menge vorhanden sind, die elektrolytische

Bestimmung des Kupfers nicht. Blei scheidet sich bei der Elektrolyse an der Anode ab; ist der Bleigehalt bedeutend, so wählt man die Platinschale (mattiert) als Anode. Silber muss vorher durch Kochsalzlösung gefällt werden. Blei kann auch als Sulfat aus der Lösung entfernt werden. Behufs Trennung von Antimon, Arsen und Zinn wird das Kupfer als Sulfid gefällt und durch Digerieren mit Natriumsulfidlösung von den übrigen Sulfiden befreit. Der durch Elektrolyse erhaltene Kupferniederschlag ist auf einen Gehalt an Wismut zu prüfen.

2) Gesamtsauerstoff.

10 gr sauberer Späne werden in einem Kugelrohre aus schwer schmelzbarem Glas während einer Stunde auf dunkle Rotglut im Wasserstoffstrom erhitzt. Nach dem Erkalten wird der Gewichtsverlust bestimmt.

Der Wasserstoff ist durch alkalische Bleilösung und konz. Schwefelsäure zu reinigen.

Arsen, Antimon und Schwefel könnten sich in kleinen Mengen verflüchtigen; das enge Ansatzrohr der Kugelröhre sei daher 20 cm lang, damit sich in ihm Arsen und Antimon verdichten können. Der Schwefel, welcher als Schwefelwasserstoff entweicht, wird in Bromsalzsäure aufgefangen und als $BaSO_4$ bestimmt.

Garkupfer kann 0,05—0,2 % Sauerstoff enthalten.

3) Schwefel.

5 gr der Probe (von Schwarzkupfer weniger) werden in reiner, starker Salpetersäure gelöst. Man verdünnt die Lösung und fällt nun zuerst das Kupfer elektrolytisch aus. Hierauf wird zur eigentlichen Schwefelbestimmung die salpetersaure Lösung abgedampft und der Verdampfungsrückstand zweimal mit Salzsäure aufgenommen und eingedampft. Alsdann bestimmt man den Schwefel als Baryumsulfat.

4) Arsen.

Das Arsen der Kupferprobe wird als Chlorür abdestilliert und titrimetrisch bestimmt.

Man löst 10 gr Kupfer in 50 ccm Salpetersäure, verdünnt die Lösung auf 200 ccm und fügt soviel Sodalösung hinzu, dass ein geringer Kupferniederschlag (ca. 0,2 gr) entsteht. Letzterer enthält neben Carbonat das Arsen als basisches Arseniat. Man löst den Niederschlag in Salzsäure und destilliert das Arsen aus der Lösung nach Zusatz von 10 gr Ferroammonsulfat und 75 ccm konz. Salzsäure ab.

5) Wismut.

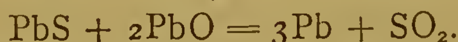
Behufs Fällung des Wismuts aus der Lösung des zu untersuchenden Kupfers verfährt man wie unter 4) angegeben, nur löst man den Niederschlag in wenig Salzsäure auf, verdampft noch einen etwa vorhandenen grösseren Überschuss der Säure und fällt alsdann das Wismut durch Verdünnen der Lösung auf ca. einen Liter. Das abgeschiedene Oxychlorid wird nach 2—3 Tagen auf einem Filter gesammelt und bei 110° bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

III. Blei.

Für die Darstellung von Blei dient vor allem der Bleiglanz. Dieser wird bei seiner Verhüttung in Flammöfen soweit geröstet, dass sich die Röstprodukte Bleioxyd und -sulfat mit dem unveränderten Erze unter Bildung von Blei umsetzen können:



$$PbS + PbSO_4 = 2Pb + 2SO_2.$$



$$PbS + 2PbO = 3Pb + SO_2.$$

Diese Röstreaktionsarbeit ist nur bei kieselsäurefreien Erzen anwendbar; denn enthält das Röstgut nur 5 % Kieselsäure, so ist die Reaktion unvollständig, da ein Überzug von Bleisilikat die weitere Röstung verhindert.

Die Röstung kann aber auch vollständig sein, nur schmilzt man alsdann das Gemisch von Oxyd und Sulfat im Hochofen und verwendet Kieselsäure sowie Eisenoxyd (geröstete Kiese) als Zuschläge. Die Kieselsäure treibt die

Schwefelsäure des Bleisulfates aus und bildet aus dem Röstgute Bleisilikat, welches sich mit dem Eisenoxyd in Bleioxyd und Eisenoxydulsilikat umsetzt. Das Bleioxyd wird durch die Kohle zu Metall reduziert. Kupferhaltige Erze röstet man nicht vollständig ab, damit das Kupfer in einem Stein abgetrennt und gewonnen werden kann. Arsenhaltige Materialien liefern Bleispeisen, welche bis 30% Arsen und 57% Eisenoxydul enthalten. Bei dem Hochofenschmelzen wird ausser dem Metall ein Bleistein und die eisenhaltige Schlacke erhalten. Den Bleistein führt man durch wiederholtes Rösten und Schmelzen mit Zuschlägen in Kupferbleistein und Kupferkonzentrationsstein über. Das bei der Verhüttung erhaltene Metall wird als Werkblei, das Verfahren selbst aber als Röstreduktionsarbeit bezeichnet. Die Zusammensetzung der einzelnen Materialien ist im Wesentlichen folgende:

Erze.

Bleiische Erze mit 15—30% Pb.

Glanze mit 30—80% Pb, 20% S, 15% Zn, 1% Cu.

Steine.

Bleistein: 15—20% Pb, 10—13% Cu, 8—10% Zn.

Kupferbleistein: 10—11% Pb, 15% Cu.

Kupferstein: 20—25% Cu.

Konzentrationsstein: 70% Cu.

Schlacke: 25—35% SiO_2, 30—50% FeO, 12—25% CaO.

Werkblei mit 96—99% Pb, 0,9% Cu, 0,5% Ag, 0,8% Sb, 0,4% As, 0,2% Sn, 0,2% S.

Die Raffination des Werkbleies kann auf verschiedene Weise vorgenommen werden, z. B. durch Aussaigern, wobei eine Legierung von Kupfer, Blei, Kobalt, Nickel und der gesamte Schwefel als Saigerdörner zurückbleiben; durch Einrühren von Zink (Pattinsonieren) und Abheben der Kupferzinklegierung; endlich durch Oxydieren des Bleies (Abtreiben). Bei letzterem Verfahren wird geschmolzenes Blei behufs Entsilberung durch Aufblasen von Luft oxydiert. Arsen

und Antimon werden hierbei zuerst unter Bildung von Bleiarseniat und -antimoniat (Abstrich) oxydiert, dann folgt mehr oder minder reines Bleioxyd, Glätte, bis alles Blei abgetrieben ist und das Blicksilber mit 95—98 % Ag zurückbleibt.

Ist Armblei zu raffinieren, so oxydiert man nur, bis reine Glätte abgezogen wird.

Raffiniertes Blei (*Weichblei*) enthält 99,7—99,95 % Blei.

Der Abstrich beim Abtreiben antimonhaltigen Bleies hat folgende Zusammensetzung:

PbO 59 %, Sb_2O_5 12 %, As_2O_5 12 %, SnO_2 2 %, Fe_2O_3 3 %, SiO_2 7 % etc.

Diese antimonhaltigen Abzüge werden im Hochofen unter Zuschlag von Schlacke geschmolzen und reduziert. Man erhält dann *Antimonblei*, *Hartblei*, welches im Durchschnitt 15 % Antimon, 2,5 % Arsen und 0,3 % Zinn enthält.

Die Glätte ist, wie die beiden erwähnten Bleisorten, Handelsprodukt.

Für die Zwecke des Betriebes wird ausser den Erzen, Werkblei auf Silber, Abstrich auf Antimon und Blei, Bleistein auf einen Gehalt an Silber, Kupfer, Blei, ev. Schwefel untersucht.

A. Bleiproben.

1) Trockene Bleiprobe für Erze (belgische Probe).

Die trockene Bleiprobe eignet sich besonders für die Untersuchung reicher Bleiglanze. Das Erz wird hierbei unter Verwendung von Flussmitteln geschmolzen, worauf man den Regulus des reduzierten Metalles wägt. Der Bleiverlust bei dieser Probe beträgt ca. 2 %.

50 gr Erz und 100 gr einer Mischung von 85 T. Pottasche und 15 T. Mehl sowie 5—10 gr Borax und 10 gr verknistertes Kochsalz werden auf einer Metallschaufel nacheinander aufgereiht, dann in einen rotglühenden,

eisernen Tiegel (12 cm hoch, 8 cm obere Weite) geschüttet und hierin in 5 Minuten zur hellen Rotglut erhitzt. Ist die Schmelze nach weiteren 10 Minuten zum ruhigen Fluss gekommen, so lässt man den Tiegel etwas abkühlen und giesst alsdann seinen Inhalt in einen mit Graphit ausgestrichenen und angewärmten „Einguss". Nach dem Erkalten, welches man durch Einsetzen des eisernen Eingusses in einen niedrigen Wasserbehälter beschleunigen kann, trennt man den „Bleikönig" von der Schlacke, reinigt diesen durch Abbürsten oder Beizen mit Schwefelsäure, trocknet und wägt ihn. Die letzten Anteile von Blei, welche in dem Tiegel zurückgeblieben waren, werden durch Ausschmelzen desselben mit 20 gr Fluss und 5 gr Kochsalz in gleicher Weise gewonnen.

Ist in dem Erz Antimon enthalten, so geht auch dieses in den Bleikönig.

2) Nasse Bleiprobe. Bestimmung des Bleies als Sulfat.

1 gr Erz (antimonfreies) wird in 10 ccm Salpetersäure von 1,4 sp. Gew. gelöst. Nach beendigter Oxydation giebt man 10 ccm 50 %iger Schwefelsäure hinzu und kocht die Mischung ein, bis weisse Dämpfe entweichen. Der erkaltete Rückstand wird nach Zusatz von 30 ccm Wasser während ¼ Stunde ausgekocht; alsdann dekantiert man die Lösung durch ein Filter und wäscht das unreine Bleisulfat durch wiederholtes Dekantieren mit 1 %iger Schwefelsäure und Wasser aus. Der Rückstand wird mit 20 ccm konz. Ammonacetatlösung, einigen Tropfen Ammoniak und 20 ccm Wasser bis zur Lösung des Bleisulfates erhitzt. Man giesst hierauf die Flüssigkeit durch das früher benutzte Filter, wäscht es mit heissem, ammonacetathaltigen Wasser nach und fällt das Blei in der Lösung durch Zusatz von 10 ccm Schwefelsäure als Sulfat.

Antimonhaltige Erze werden mit Salpetersäure digeriert, welcher man 2 gr Weinsäure zusetzte. Antimonreiche Erze, Bleispeisen sind mit Soda und Schwefel zu schmelzen. Die

beim Lösen der Schmelze zurückbleibenden Sulfide (PbS, CuS, FeS etc.) werden mit Salpetersäure und Schwefelsäure behandelt.

Kalkige Erze werden in Salzsäure gelöst; das Blei wird aus seiner verdünnten, kochenden Lösung durch Schwefelwasserstoff zusammen mit anderen Sulfiden gefällt und von letzteren als Sulfat getrennt.

B. Untersuchung von Bleistein, Kupferbleistein, Bleispeisen und Bleischlacken.

Die Steine, Gemische der Sulfide von Pb, Cu, Fe, Zn, werden in Salpetersäure gelöst. Man fällt das Blei als Sulfat; das Kupfer bestimmt man nach einer der früher angegebenen Kupferproben. Der Silbergehalt wird auf trockenem Wege (siehe Werkblei) ermittelt. Behufs Schwefelbestimmung wird 1 gr des Steines mit 6 gr Salpeter und 5 gr Soda vorsichtig geschmolzen. Der wässerige Auszug der Schmelze wird durch Einleiten von Kohlensäure von gelöstem Blei befreit, hierauf filtriert und nach dem Ansäuern mit Salzsäure zur Entfernung von Kieselsäure eingedampft. In der Lösung des Rückstandes bestimmt man den Schwefel als Baryumsulfat.

Bleispeisen werden durch Schmelzen mit Soda und Schwefel aufgeschlossen. Die unlöslichen Sulfide und die Lösung der Sulfosalze untersucht man getrennt. Die Sulfide von Kupfer, Blei und Wismut löst man in Salpetersäure, führt alsdann die Nitrate in Chloride über und fällt deren konzentrirte Lösung mit Schwefelsäure. In dem Filtrate vom Bleisulfat wird das Wismut durch starkes Verdünnen der Lösung als Oxychlorid abgeschieden und als solches bestimmt (durch Trocknen des Niederschlages bei 110°). Die wismutfreie Lösung dient für die Kupferbestimmung.

Aus der Lösung der Sulfosalze wird das Antimon elektrolytisch gefällt, worauf das Arsen durch Ansäuern

der Lösung gefällt wird. Die Alkalipolysulfide sind vor der Elektrolyse durch Erwärmen mit ammoniakalischer Wasserstoffsuperoxydlösung zu entfernen. Man setzt Superoxyd bis zur Entfärbung der Lösung hinzu und elektrolysiert bei 70—80° während 2—3 Stunden bei einer Stromdichte von 1,5 Amp. Nach beendigter Abscheidung (eine Probeelektrode darf nicht geschwärzt werden) wird ohne Stromunterbrechung ausgewaschen. Die Trennung von Sn, Sb, As siehe Seite 227.

Bleischlacken werden mit Fluorkalium und Schwefelsäure aufgeschlossen. Der Rückstand wird mit Wasser ausgelaugt, das unreine Bleisulfat abfiltriert und durch Umlösen und nochmaliges Fällen gereinigt.

C. Untersuchung von Werkblei, Abstrich, Glätte und Hartblei.

1) Werkblei. Bestimmung des Silbergehaltes durch Kupellation, Abtreiben des Werkbleies.

15—20 gr Blei werden in einer „Erzkapelle" im Gasmuffelofen oxydierend geschmolzen. Die Kapelle besteht aus Knochenmehl, welches mit wenig Wasser (2°/₀ Pottasche enthaltend) in eine reibschalenähnliche Form gepresst wurde. Diese porösen Gefässe nehmen das bei der Oxydation gebildete Bleioxyd auf; es bleibt dann das Silber als metallisches Korn zurück. Das Silberkorn soll oben glänzend, unten matt silberweiss sein. Ist die Oberfläche matt, so ist das Korn mit einem Glättehäutchen überzogen und in seinem unteren Teile stark bleihaltig, also für die Analyse nicht zu verwerten. Letzteres ist der Fall, wenn das Blicken bei zu niederer Temperatur (in Glätte) stattgefunden hatte.

Die Probe wird in der Weise ausgeführt, dass man die Kapelle zuerst $^1/_4$ Stunde auf helle Rotglut erhitzt, dann den Bleikönig bei geschlossener (durch ausgeglühte Holzkohle) Muffelmündung einschmilzt und glüht, bis das Blei

stark raucht. Es kann nun die Muffel ganz oder teilweise geöffnet werden. Die Temperatur bei dem Abtreiben des Bleies sei nicht zu hoch, was man an dem geraden Aufsteigen des Bleirauches und dem Ausbleiben des Glättrandes erkennt; sie sei aber auch nicht zu niedrig, damit die Proben in den Kapellen nicht erstarren, „einfrieren". Ist das Blei vollständig oxydiert und durch die Kapelle aufgesaugt, so „blickt" das Silber, welches man langsam erstarren lässt, indem man die Kapelle allmählich nach vorn zieht.

Die Silberkörner werden herausgestochen, von der anhaftenden Kapellenmasse durch Abbürsten befreit und dann gewogen.

2) Abstrich.

Behufs Bestimmung des Antimons wird 1 gr der Probe mit Soda und Schwefel geschmolzen. In der Lösung der Sulfosalze wird das Antimon durch Elektrolyse bestimmt.

3) Glätte.

Die Glätten, welche zu Beginn des Treibeprozesses abgezogen werden, sind antimon- und arsenhaltig, während die letzten Anteile wismut- und silberhaltig sind.

Die Proben werden mit Soda und Schwefel geschmolzen und alsdann auf Sb, As sowie Pb, Cu, Bi, Fe untersucht. Der Silbergehalt wird durch Kupellation festgestellt. Ferner kann der Gehalt an Kohlensäure als Glühverlust, und die Kieselsäuremenge ermittelt werden.

4) Hartblei.

1 gr Hartblei wird in 15 ccm weinsäurehaltiger Salpetersäure (eine Mischung von 500 ccm Wasser, 100 gr Weinsäure, 125 ccm HNO_3, sp. G. 1,4) gelöst, worauf man das Blei als Sulfat abscheidet und wägt. Der Gehalt an Antimon (As, Cu) wird also indirekt aus der Differenz bestimmt.

IV. Zink.

Für die Gewinnung von Zink werden folgende Erze verhüttet:

1) Zinkblende, ZnS, mit 67 % Zn und 33 % S; diese enthält bis 18 % Eisen und bis 3 % Cadmium, oft sind ihr Pyrit, Bleiglanz, Kupferkies und arsen- oder antimonhaltige Erze beigemengt.

2) Zinkspat, $ZnCO_3$, mit 52 % Zn; als edler Galmei enthält er Fe, Mn, Cd, Ca, Mg beigemengt, als gemeiner Galmei hingegen Thon, Kalkstein und zwar so, dass sein Zinkgehalt oft unter 30 % sinkt.

3) Kieselzinkerz, $Zn_2SiO_4 + H_2O$, mit 54 % Zn; Kieselgalmei ist das mit Thon verunreinigte Erz.

4) Es kommen ausserdem noch Zinkabfälle (Ofengalmei, Zinkkrätzen) zur Verarbeitung, welche bei der Verhüttung von Blei-, Kupfer- und Eisenerzen erhalten werden.

Rohzink wird durch Destillation von Zinkoxyd mit Kohle in geschlossenen Gefässen gewonnen. Die Destillationsmuffeln werden auf 1200—1300°, die Reduktionstemperatur des Zinkoxydes, geheizt; Zink selbst würde bereits bei 930° verdampfen. Die ersten Anteile der Zinkdämpfe kondensieren sich in den Vorlagen in Form eines Pulvers, *Zinkstaub*, späterhin scheidet sich das Metall in flüssiger Form ab, welches man zu gewissen Zeiten ablässt. Letzteres wird als *Rohzink* bezeichnet.

Von den Erzen kann nur der Kieselgalmei direkt reduziert werden. Zinkspat ist vorher zu brennen und die Blende muss gar geröstet werden. Das vollständige Rösten der Erze bietet Schwierigkeiten, da die Bildung von Zinksulfat, welches nur bei sehr hoher Temperatur zerlegt wird, nicht zu umgehen ist. Jeder Gehalt an Schwefel im Röstgut kann aber als gleichbedeutend mit Zinkverlust betrachtet werden. Als Destillationsrückstand bleibt in den Muffeln

die Räumasche. In den Vorlagen geben oxydierte Zinkdämpfe einen Beschlag von Zinkoxyd (Zinkweiss).

Das Rohzink wird behufs Raffination in Flammöfen umgeschmolzen und längere Zeit in flüssigem Zustande erhalten. Zinkoxyd und die Oxyde anderer Metalle schwimmen oben auf, Blei und Eisen bilden Legierungen, welche sich absetzen und als *Bodenzink*, *Hartzink* bezeichnet werden. Nach dem Abziehen der Oxyde wird das *Zinkraffinat*, das spätere *Handelszink* herausgeschöpft. Das Bodenzink reinigt man durch nochmalige Destillation.

Die Destillations- und Raffinationsprodukte haben folgende Zusammensetzung:

Zinkstaub.		Zinkoxyd.		Zinkraffinat.
Zn	80%	ZnO	88%	Verunreinigungen:
ZnO	8,3%	CdO	1,5%	1,1% Pb, 0,02% Fe,
Cd	1,6%	PbO	4,4%	0,04% S
Pb	2%	SO_3	4,1%	Bodenzink.
Fe_3O_4	1%	Rückstände: Rest		mit 6% Fe und
Mn	1,8%	Räumasche.		2—4% Pb.
CaO	2,8%	5% Zn, 5,5% S		
MgO	0,7%	enthaltend.		
Rückstände: Rest.				

A. *Zinkproben.*

1) Gewichtsanalytische Bestimmung des Zinks.

Die mit Natriumacetat versetzte neutrale oder essigsaure Zinklösung wird durch Einleiten von Schwefelwasserstoff gefällt. Die Metalle Fe, Mn, Ni, Co bleiben hierbei in Lösung, Cu, Cd, Pb sind vorher abzuscheiden.

0,5—1 gr Erz wird in Königswasser gelöst. Man verdampft hierauf die Lösung mit Schwefelsäure, bis weisse Dämpfe entweichen, und fällt aus dem mit Wasser verdünnten Rückstand Kupfer- und Cadmiumsulfid neben Bleisulfat aus. Der Niederschlag wird abfiltriert, das Filtrat nach dem Vertreiben des Schwefelwasserstoffes mit Ammoniak

unter Verwendung von Congopapier neutralisiert und derart verdünnt, dass in 100 ccm Lösung nicht mehr als 100 mg Zink enthalten sind. Man leitet nun in die klare Lösung Schwefelwasserstoff ein bis die Fällung vollständig ist. Erfolgt die Abscheidung des Sulfids erst nach einiger Zeit, so ist die Lösung etwas zu sauer. Das Sulfid wird nach längerem Stehen abfiltriert und mit 2%iger Ammonsulfatlösung, welcher etwas Schwefelwasserstoffwasser zugesetzt wurde, ausgewaschen. Man glüht es hierauf im Rose'schen Tiegel im Wasserstoffstrom.

2) Massanalytische Bestimmung des Zinks.

(Siehe Seite 307.)

B. Untersuchung von Erz, Röstgut, Räumasche und Zinkweiss.

1) Bestimmung des Glühverlustes.

Die Probe von Galmei oder Kieselgalmei wird im Porzellantiegel stark geglüht. Der Glühverlust ist als Kohlensäure und Wasser anzurechnen.

2) Bestimmung des Zinks.

Der Zinkgehalt wird mittels der Zinkproben bestimmt.

3) Bestimmung des Schwefels (Gesamtschwefels).

0,5 gr Erz werden mit 20 ccm eines Gemisches von 3 T. konz. Salpetersäure und 1 T. konz. Salzsäure oder mit gesättigter Bromsalzsäure übergossen und über Nacht stehen gelassen. Die Lösung wird hierauf stark eingeengt, um dann nach Zusatz von etwas Salzsäure und ca. 50 ccm Wasser für die Fällung mit Baryumlösung zu dienen.

4) Bestimmung des Bleies.

Die vor Ausführung der Zinkprobe gefällten Sulfide werden in Salpetersäure gelöst, worauf man das Blei als Sulfat fällt.

Röstgut prüft man auf den Grad der Abröstung, indem man eine abgewogene Menge mit 10 ccm Salzsäure von

11—12° Bé. gelinde erwärmt und alkalisches Bleipapier dem freiwerdenden Schwefelwasserstoff aussetzt.

Räumasche wird wie Erz untersucht.

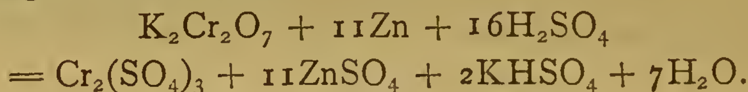
Zinkweissrückstände: Man löst 1 gr der Probe in heisser Salzsäure unter Zusatz einiger Tropfen Salpetersäure. In der Lösung wird das Zink, nach dem Übersättigen mit Ammoniak, massanalytisch bestimmt.

C. Untersuchung von Zinkstaub, Rohzink, Handelszink und Hartzink.

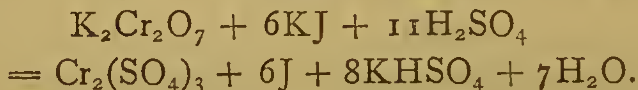
1) Zinkstaub. Reduktionswert.

Das Handelsprodukt, welches mit einem garantierten Metallgehalt von 90% geliefert wird, untersucht man hinsichtlich seines Reduktionswertes gegen Bichromatlösung. Beimengungen von Eisen und Cadmium reduzieren ebenfalls die Masslösung, werden also mitbestimmt.

Behufs Titration wird der Zinkstaub mit überschüssiger Bichromatlösung und Schwefelsäure versetzt, nach beendigter Lösung des Metalles fügt man Jodkalium hinzu und bestimmt das freigemachte Jod mit Thiosulfatlösung. Für die Berechnung der Analyse kommen folgende Umsetzungsgleichungen in Betracht:



$$K_2Cr_2O_7 + 11Zn + 16H_2SO_4$$
$$= Cr_2(SO_4)_3 + 11ZnSO_4 + 2KHSO_4 + 7H_2O.$$



$$K_2Cr_2O_7 + 6KJ + 11H_2SO_4$$
$$= Cr_2(SO_4)_3 + 6J + 8KHSO_4 + 7H_2O.$$

Man verwendet für die Titrationen Halbnormallösungen (24,58 gr $K_2Cr_2O_7$ im Liter enthaltend). Die Bichromatlösung wird als normal gerechnet; man stellt also die Thiosulfatlösung gegen diese ein.

Die Bestimmung wird in folgender Weise ausgeführt:

Man schüttelt in einer 3/4 Liter fassenden Stöpselflasche 0,5 gr Zinkstaub mit 50 ccm Bichromatlösung und 5 ccm verd. Schwefelsäure (1 : 5). Nach ca. 5 Minuten fügt man noch 10 ccm Säure hinzu und schüttelt die

Mischung bis zur völligen Lösung des Zinks. Hierauf werden 40 ccm Jodkaliumlösung (1:10) und 20 ccm Säure eingetragen, worauf man die Flüssigkeit mit Wasser auf ca. 500 ccm verdünnt und das ausgeschiedene Jod zurücktitriert. Die Stärkelösung wird erst gegen Ende der Umsetzung zugesetzt; sie erzeugt eine tiefgrüne Färbung, welche zuletzt in Blaugrün übergeht; alsdann wird die hellgrüne Färbung der Chromlösung sichtbar.

Man kann auch wie bei Stickstoffanalysen das Volumen Wasserstoff, welches aus einer gewogenen Probe Zinkstaub durch Säurezusatz entwickelt wird, messen und in dieser Weise die Wertbestimmung vornehmen.

2) Rohzink.

Rohzink wird auf seinen Gehalt an Blei und Eisen geprüft.

a) Bestimmung des Bleies.

Man löst 5 gr zerschnittene Bohrspäne in 50 ccm verd. Schwefelsäure (1 : 4) unter Erwärmen auf und verdampft die Lösung nach Zusatz von 1 ccm Salpetersäure, bis weisse Dämpfe entweichen. Nach dem Erkalten wird der Rückstand mit 50 ccm Wasser verdünnt und ausgekocht. Man filtriert das ausgeschiedene Bleisulfat ab und bestimmt es. Im Filtrate kann ev. Cadmium durch Schwefelwasserstoff gefällt werden.

b) Bestimmung des Eisens.

5 gr der Probe werden in verd. Schwefelsäure gelöst. Die Lösung wird nach dem Abfiltrieren des Bleisulfates mit Permanganatlösung titriert.

3) Handelszink.

100 gr der Probe werden in einem Zweiliterkolben mit 200 ccm Wasser übergossen und mit Salpetersäure bis zur Lösung des Metalls versetzt. Die Lösung wird nach dem Erkalten mit Ammoniak übersättigt und auf 2 Liter verdünnt. Man fällt nun durch Zusatz stark verdünnter Schwefelammoniumlösung die beigemengten Metalle (Ag,

Pb, Cu, Bi, Cd) aus und setzt dies fraktionierte Ausfällen fort, bis rein weisses Zinksulfid abgeschieden wird. Die Flüssigkeit erwärmt man dann auf 80°, um sie schneller zu klären. Der Niederschlag wird hierauf abfiltriert und zur weiteren Untersuchung mit heisser, verdünnter Salzsäure behandelt. Kupfer- und Silbersulfid bleiben ungelöst zurück und werden in üblicher Weise getrennt. Im Filtrate fällt man das Blei als Sulfat, das Cadmium als Sulfid. Letzteres wird in Salpetersäure gelöst, worauf man die Lösung mit Schwefelsäure abdampft, um das Cadmium als Sulfat zu bestimmen. Das Filtrat des Cadmiumsulfides dient zur jodometrischen oder gewichtsanalytischen Bestimmung des Eisens.

Schwefel, Arsen und Antimon werden in der Weise bestimmt, dass man 100 gr der Probe in einem Entwicklungskolben in reiner, verdünnter Schwefelsäure löst und die entweichenden Gase zuerst mit Cyancadmium-Cyankaliumlösung und dann mit Silberlösung wäscht. Hierbei wird Schwefelwasserstoff als Cadmiumsulfid, Antimonwasserstoff als Antimonsilber und Arsenwasserstoff als arsenige Säure zurückbehalten:



$$Cd(CN)_4'' + S'' = CdS + 4CN'.$$



$$SbH_3 + 3Ag^{\cdot} = Ag_3Sb + 3H^{\cdot}.$$



$$AsH_3 + 6Ag^{\cdot} + 3H_2O = 6Ag + AsO_3''' + 9H^{\cdot}.$$

Das Antimonsilber wird in weinsäurehaltiger Salpetersäure gelöst und nach dem Ausfällen des Silbers mit Salzsäure durch Schwefelwasserstoff abgeschieden und als SbO_2 bestimmt. Zieht man von dem Gesamtsilber das an Antimon gebundene ab, so kann der Arsengehalt des Zinks berechnet werden.

Behufs Zinnbestimmung behandelt man eine grössere Zinkprobe mit einer zur Lösung des Metalls nicht hinreichenden Menge verd. Schwefelsäure. Der ausgewaschene Rückstand wird mit Salpetersäure digeriert, um das Zinn als Zinnsäure abzutrennen.

Erzeugnisse der chemischen Grossindustrie.

I. Schwefelsäure.

Als Ausgangsmaterialien für die Schwefelsäurefabrikation dienen vor allem:

1) Pyrit oder Schwefelkies mit:

45% S, 37% Fe, 11% Al_2O_3 + SiO_2, 4% Zn, 0,8% Pb, 1% CaO + MgO, 0,7% SO_3.

2) Zinkblende, durchschnittlich enthaltend:

21—30% S, 2—16% Fe, 32—37% Zn, 21—39% Gangart.

3) Kupferkies; das gewöhnliche Kupfererz besteht aus:

60% Schwefelkies, 23% Kupferkies, 6% Zinkblende, 2% Bleiglanz, 9% Gangart.

Reiner Schwefel und der Schwefelgehalt der Gasreinigungsmasse (bis 50%) wird nur für besondere Zwecke nutzbar gemacht.

Die Darstellung der Schwefelsäure beruht auf der Oxydation von schwefliger Säure durch Stickoxyde bei Gegenwart von Luft und Wasserdampf:



$$SO_2 + N_2O_3 + H_2O = H_2SO_4 + 2NO.$$



$$2NO + O = N_2O_3.$$

Diese Oxydation wird in grossen Behältern, den Bleikammern, ausgeführt. Die für die Reaktion nötige schweflige Säure wird durch Rösten von Schwefelmetallen gewonnen. Eisenkies wird zu diesem Zwecke in sogenannten Pyritöfen geröstet. Der einmal entzündete Kies brennt infolge seines hohen Schwefelgehaltes von selbst weiter. Zinkblende und Kupferkies hingegen müssen in besonderen Röstöfen, Kilns, der Oxydation unterworfen werden. Das Röstgut wird auf hohlen Brennplatten, in welchen die Feuergase cirkulieren, erhitzt und durch Zufuhr heisser Luft in Brand gehalten. Die Temperatur der Röstöfen beträgt 700—900°. Die Röstgase enthalten meist:

8—9 Vol% schweflige Säure, 10% Sauerstoff, 80—81% Stickstoff.

Der schwefligen Säure sind aber 6—15% SO_3 beigemengt. Reiner Schwefel liefert ein 10—11%iges Röstgas. Röstgase mit einem Gehalt von 6—3 Vol% SO_2 können nur für die Darstellung von Bisulfiten oder von flüssiger schwefliger Säure verwendet werden.

Die Kiese liefern 70%, die Blenden 80% Abbrände; diese enthalten als wesentliche Bestandteile 60% Fe_2O_3, 10% ZnO, 3% S, 15% Unlösliches, bezw. 50% ZnO, 0,7% ZnS, 15% Fe_2O_3, 17% $CaSO_4$.

Die 300—400° heissen Röstgase vermischen sich mit Stickoxyden, welche in einem besonderen Teile des Ofens, dem Salpeterofen, entwickelt werden. Sie gelangen alsdann in dem Gloverturme mit Kammersäure und *Nitrose* (*Gay-Lussacsäure* = nitrose Verbindungen (N_2O_3, N_2O_4) enthaltender Schwefelsäure) in Berührung, konzentrieren erstere und vertreiben die Stickoxyde aus letzterer. Die abfliessende Säure wird als Gloversäure bezeichnet. Die nitrosen Röstgase (mit z. B. 0,113% NO, 0,036% N_2O_3) treten nun in die Bleikammern und bilden bei Einwirkung von Luft und Wasserdampf Schwefelsäure, welche sich niederschlägt und *Kammersäure* genannt wird. Letztere bezeichnet man als *Tropf-* oder *Bodensäure* je nachdem sie aus den Säuretischen herausgetropft war oder den Boden der Bleikammern bedeckte und ausfüllte. Das Gasgemisch, welches ein System von Kammern durchströmt, wird hierbei seines Gehaltes an schwefliger Säure beraubt. Es gelangt alsdann in den Gay-Lussacturm, in welchem die nitrosen Dämpfe (z. B. 0,182% N_2O_3, 0,121% N_2O_4), die lediglich als Sauerstoffüberträger dienen, durch herabtröpfelnde Schwefelsäure (Gloversäure) absorbiert und damit dem Betrieb zurückgegeben werden. Die so gereinigten Gase entweichen in den Abzug.

Die erhaltenen Betriebsäuren werden durch Eindampfen

konzentriert auf einen Gehalt von 93—94% (*gewöhnliche 66grädige Säure*) oder 96—98% (*extra konzentrierte Säure*). Aus 97—98%iger Säure erhält man durch Ausfrieren lassen und Ausschleudern *Monohydrat* (99,5%ig).

Die Ausbeute an Schwefelsäure beträgt 95% der auf Schwefel berechneten Menge. Als Verbrauch an Salpeter sind 2,5% der verarbeiteten Schwefelmenge anzusetzen.

Die Säuren enthalten als wesentliche Verunreinigungen arsenige und salpetrige Säure. Arsen wird aus der auf 20° Bé verdünnten Säure durch Schwefelwasserstoff gefällt. Salpetrige Säure entfernt man durch Eindampfen mit Ammonsulfat.

Schwefelsäureanhydrid, welches für die Bereitung von rauchender Schwefelsäure dient, wird durch Oxydation von Röstgasen oder reiner schwefliger Säure erhalten. Man leitet zu diesem Zwecke die mit Luft gemischten heissen Gase über platinierten Asbest und verdichtet das Anhydrid in besonderen Vorlagen. Mischungen von Monohydrat mit Anhydrid werden als *rauchende Schwefelsäure* (mit 20, 40, 60% SO_3) und *rauchendes Vitriolöl* (90% SO_3) bezeichnet.

A. Untersuchung der Kiese, Blenden und Abbrände.

1) *Schwefelkies.*

a) Feuchtigkeit.

10 gr Kies werden bei 105° bis zur Konstanz getrocknet.

b) Schwefel.

0,5 gr Kies werden mit 10 ccm Salpeter-, Salzsäure (3 : 1) übergossen, bis zum Beginne der Reaktion auf dem Wasserbade erwärmt und dann sich selbst überlassen. Nach Beendigung der lebhafteren Einwirkung erwärmt man wiederum, bis ein ev. Rückstand farblos erscheint (nach ca. 10 Minuten). Die Lösung wird alsdann mit etwas Salzsäure (5 ccm) eingedampft. Den Rückstand feuchtet man

mit Salzsäure an und nimmt ihn in heissem Wasser auf. Das Ungelöste (SiO_2, $BaSO_4$, $PbSO_4$) wird abfiltriert und das Filtrat behufs Fällung des Eisens mit Ammoniak versetzt. In der eisenfreien Lösung kann man die Schwefelsäure durch Baryumlösung abscheiden. Das Eisen muss aus der Lösung entfernt werden, damit nicht Baryumeisensulfatverbindung dem eigentlichen Baryumsulfat beigemengt ist. Der Schwefelgehalt des Baryum- und Bleisulfates (siehe oben) kann vernachlässigt werden, da er für den Röstprozess wertlos ist.

c) Arsen.

10 gr Kies werden wie unter b) angegeben gelöst.

Die Lösung wird alsdann mit schwefliger Säure reduziert und mit Schwefelwasserstoff gefällt. Das abgeschiedene Sulfid löst man in Ammoniumcarbonat, fällt hierauf das Arsen wiederum durch Säure und bestimmt es als Magnesiumpyroarseniat.

2) *Zinkblende.*

a) Schwefel.

Siehe Seite 421 und 427.

b) Blei.

Siehe Seite 421.

c) Kalk und Magnesia.

2—5 gr Blende werden mit je 50 ccm 10%iger Salzsäure in der Wärme mehrmals digeriert. Das Ungelöste trennt man durch Filtration ab, kocht das Filtrat und behandelt es nacheinander mit Bromwasser, Ammoniak, Ammoniumoxalat und Ammoniumphosphat, um Calcium und Magnesium in üblicher Weise zu bestimmen.

d) Verwertbarer Schwefel.

Der Gehalt an verwertbarem Schwefel wird berechnet, indem man von dem Gesamtschwefel entsprechende Anteile für die schwefelbindenden Beimengungen abzieht. Diese Beträge sind:

0,1546% Schwefel für 1% Pb
0,5715% „ „ 1% CaO
0,800% „ „ 1% MgO.

Bei Schwefelkies setzt man analog für:

1% Cu = 0,505% S
1% $CaCO_3$ = 0,32% S
1% Zn = 0,245% S an.

3) *Kupferkies.*

Siehe die früheren Angaben.

4) *Kiesabbrände.*

Abbrände von reinen Kiesen sollen nicht mehr als 1% S enthalten. In kupferhaltigen Kiesen lässt man behufs ihrer späteren Verarbeitung 3—5% S.

a) Schwefel.

Die Abbrände (1,5—2 gr) werden mit Soda und Salpeter geschmolzen, um den Schwefel gewichtsanalytisch zu bestimmen.

Alkalimetrisch kann man den Schwefelgehalt indirekt in folgender Weise bestimmen:

Genau 2 gr Natriumbicarbonat werden mit 3,200 gr der gepulverten Abbrände gemischt und in einem bedeckten Nickeltiegel 10 Minuten lang über kleiner Gasflamme erhitzt, worauf man durchrührt und weitere 15 Minuten stärker heizt, aber die Masse dabei nicht zum Schmelzen bringt. Der Tiegelinhalt wird alsdann mit Wasser unter Zusatz von Kochsalzlösung (damit später beim Filtrieren nicht Eisenoxyd durchs Filter gehe) gekocht, die Flüssigkeit filtriert und das Filtrat nach Zusatz von Methylorange mit Salzsäure von [einem] Normalgehalt titriert. Bestimmt man nun auch die Menge der Säure, welche für die Titration der 2 gr Bicarbonat nötig ist, so kann die Differenz der beiden Werte auf Schwefel (1 ccm = 0,016 gr S) umgerechnet werden.

b) Kupfer.

Siehe Seite 406 und 203.

5) *Röstblende.*

Die Röstblende darf ausser dem an Blei, Kalk, Magnesia, Baryt gebundenen Schwefel höchstens 1% Schwefel an Zink gebunden enthalten. Die Schwefelbestimmung wird nur gewichtsanalytisch ausgeführt.

B. Untersuchung der Gase und Nitrose.

1) Untersuchung der Gase.

Man untersucht nur die Röstgase, welche in die Kammer eintreten, und die Austrittsgase nach dem Verlassen des Gay-Lussacturmes. Die Kammergase selbst werden ausschliesslich auf Grund gewisser Erfahrungen (hinsichtlich Farbe, Temperatur und Druck der Gase) in geeigneter Zusammensetzung erhalten.

Die *Röstgase* werden auf ihren Gehalt an schwefliger Säure und Gesamtsäure ($SO_2 + SO_3$) geprüft. Beide Bestimmungen führt man derart aus, dass ein abgemessenes Volumen (z. B. 10 ccm) $\frac{n}{10}$ Jod oder $\frac{n}{10}$ Kaliumhydroxydlösung durch eine zu bestimmende Gasmenge (siehe S. 338 ad 2 b) verbraucht oder bezüglich der Indikatoren, Jodstärke und Phenolphtalein entfärbt wird.

Die *Austrittsgase* untersucht man auf ihren Gehalt an Sauerstoff mittels Gasbürette und Phosphorpipette. Diese Gase enthalten meist 7—8% Sauerstoff. Nach dem Befunde dieser Analysen wird der gesamte Betrieb geleitet.

2) Untersuchung der Nitrose.

a) Bestimmung der salpetrigen Säure.

Der Gehalt der Nitrose an salpetriger Säure wird durch Umsetzung mit titrierter Permanganatlösung ermittelt. (Siehe Seite 319.)

b) Bestimmung des Gesamtgehalts an Stickstoffsäuren.

Stickstoffsäuren werden durch Quecksilber bei Gegenwart von Schwefelsäure zu Stickoxyd reduziert.



$$2NO_2' + 4H^{\cdot} + 2Hg = 2NO + 2Hg^{\cdot} + 2H_2O.$$



$$2NO_3' + 8H^{\cdot} + 6Hg = 2NO + 6Hg^{\cdot} + 4H_2O.$$

Hat man nun in der Nitrose den Gehalt an salpetriger Säure festgestellt, so lässt sich auch derjenige an Salpetersäure bestimmen. Untersalpetersäure ist in den gewöhnlichen Nitrosen nicht enthalten.

Die Umsetzung wird in einem Lunge'schen Nitrometer vorgenommen. Das Nitrometer besteht aus einem in $^1/_{10}$ ccm geteilten Messrohr, welches an seinem oberen Ende einen Dreiweghahn und einen kleinen Einfülltrichter trägt. Das Messrohr steht durch einen starken Gummischlauch mit einer Niveauröhre in Verbindung. In letzteres füllt man das Quecksilber ein, welches man durch nachträgliches Heben der Niveauröhre in der anderen Röhre bis zum Hahn ansteigen lässt. Man giebt nun in den Trichter 0,5—5 ccm Nitrose; diese wird in einer feinen Pipette abgemessen. Die Niveauröhre senkt man hierauf etwas und lässt durch Öffnen nur gerade die Säure einsaugen. Den Trichter wäscht man zweimal mit etwas reiner Schwefelsäure (3 + 2 ccm) nach. Die Zersetzung der Nitrose wird in der Weise ausgeführt, dass man das Rohr mit der Säure abwechselnd neigt und gerade richtet, um so ein Durchmischen der Flüssigkeiten zu bewirken. Ändert sich das Gasvolumen (nach ca. 2 Minuten) nicht mehr, dann stellt man nach dem Verschwinden des Schaumes auf bezw. gleiches Niveau ein; d. h. man hebt den Meniskus der Quecksilbersäule im Niveaurohr um so viel über denjenigen im Messrohr, als dem Gewicht der Nitrosesäule entspricht (pro 1 cm Säurehöhe 1,5 mm Quecksilberhöhe). Um die Richtigkeit der Gleichstellung zu prüfen, öffnet man nach beendeter Ablesung den Hahn. Tritt eine Niveauänderung ein, so ist diese entweder zu- oder abzurechnen, je nachdem das Säureniveau gestiegen oder gefallen war.

Das auf Normalzustand umgerechnete Gasvolumen wird auf N_2O_3 umgerechnet:

$$1 \text{ ccm NO} = 0{,}0017 \text{ gr } N_2O_3,$$

oder, wie oben angegeben, auf die Bestandteile N_2O_3 und HNO_3 bezogen; Salpetersäure kommt nur in schlechter Nitrose vor. Die salpetrige Säure selbst ist in der Nitrose als Nitrosylschwefelsäure ($SO_2OH.ONO$) enthalten.

Bei Verwendung eines als Gasvolumeter bezeichneten Apparates umgeht man die Umrechnungen, da letzterer ein Korrektionsrohr besitzt.

Derartige Bestimmungen sind als eine besondere Methode der volumetrischen Analyse (Gasvolumetrie) anzusehen.

C. Untersuchung der Betriebssäuren, konzentrierten und rauchenden Schwefelsäure.

1) Betriebssäuren.

Kammersäure, Glover- und Gay-Lussacsäure werden auf ihre Stärke (mittels Aräometer) und ihren Gehalt an nitrosen Verbindungen geprüft.

2) Konz. Schwefelsäure.

a) Gehalt an reiner Säure.

Der Prozentgehalt der Schwefelsäure wird alkalimetrisch bestimmt.

b) Gehalt an salpetriger Säure.

Salpetrige Säure bestimmt man gleichfalls titrimetrisch.

c) Bestimmung von Blei.

Die Säure wird mit dem gleichen Volumen Wasser und dem doppelten Volumen Alkohol verdünnt. Das abgeschiedene Bleisulfat bringt man in üblicher Weise zur Wägung.

d) Bestimmung von Arsen.

20 gr der Säure werden mit Wasser verdünnt, worauf man ausgefallenes Bleisulfat abfiltriert und das Filtrat mit schwefliger Säure reduziert. Das überschüssige Reagens

wird durch Erhitzen der Lösung und Einleiten von Kohlensäure völlig vertrieben, damit man alsdann die arsenige Säure jodometrisch bestimmen kann. Ist die Säure stark eisenhaltig, so muss das Eisen vorher entfernt werden.

3) Rauchende Schwefelsäure.

Rauchende Schwefelsäure wird auf ihren Gehalt an Anhydrid und schwefliger Säure untersucht. Letztere wird jodometrisch bestimmt. Die ferner nötige Titration der Gesamtsäure wird mit Methylorange als Indikator vorgenommen. Die Säureprobe wiegt man in dünnen Glaskügelchen ab. Letztere bringt man in eine mit Wasser teilweise gefüllte Stöpselflasche und zertrümmert sie durch Umschütteln, worauf ein gemessener Teil der Lösung titriert wird.

Das Resultat der Analyse berechnet man aus den gefundenen Werten in folgender Weise:

Man stellt zuerst fest, wieviel Kubikcentimeter Normalalkali ($\frac{n}{5}$, $\frac{n}{10}$ etc.) für die jodometrisch gefundene Menge der schwefligen Säure in Ansatz zu bringen sind. Hierbei ist zu berücksichtigen, dass Methylorange anzeigt sobald durch Normalalkali von Schwefelsäureanhydrid das Äquivalentgewicht $\left(\frac{SO_3}{2}\right)$, von Schwefligsäureanhydrid die molekulare Menge (SO_2) neutralisiert ist. Man subtrahiert also die für letztere Säure berechneten Alkalimengen von der Gesamtmenge und multipliziert die restierende Anzahl von Kubikcentimetern mit dem Schwefelsäureanhydridtiter.

Die Summe von $SO_3 + SO_2$ abgezogen von 100 giebt den Prozentgehalt an Hydratwasser in der zu untersuchenden Säure. Berechnet man nun die Menge Monohydrat, welche diesem Wasser entspricht, so giebt 100—Gehalt an Monohydrat den gesuchten Gehalt an Anhydrid.

II. Soda, kaustische Soda und Natrium-bicarbonat.

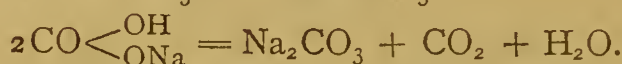
Soda wird nach dem Ammoniak- oder Solvay-Verfahren durch Umsetzung von Kochsalz mit Ammoniumbicarbonat und Calcinieren des als Zwischenprodukt entstandenen Natriumbicarbonates erhalten. Die Reaktionen verlaufen in folgender Weise:



$$NaCl + CO{<}^{OH}_{ONH_4} = NH_4Cl + CO{<}^{OH}_{ONa}.$$



$$Na^{\cdot} + CO_3H' = NaHCO_3.$$



$$2CO{<}^{OH}_{ONa} = Na_2CO_3 + CO_2 + H_2O.$$

Nachstehende Angaben zeigen, wie im Ammoniak-Sodabetriebe die Reaktionen technisch ausgeführt werden.

Man bereitet zuerst eine ammoniakalische Soole durch Einleiten von Ammoniak in konzentrierte Kochsalzlösung. Die Soole wird auf einen Gehalt von ca. 6% NH_3 und 25—27% NaCl gebracht. Man wählt also nicht äquivalente Mengen, sondern einen Überschuss (30—50%) an dem billigeren Kochsalz. Wird nun die Lauge in besonderen Gefässen (Carbonisatoren) mit Kohlensäure unter Druck (1—1,5 Atm.) übersättigt, so vereinigen sich die entstandenen Bicarbonatanionen mit Natriumionen in dem Verhältnis, wie es der Einhaltung des Löslichkeitsproduktes entspricht. Ist ein Gleichgewichtszustand erreicht, welcher sich in gewisser Zeit nicht mehr ändert, ist also die Reaktion als beendet anzusehen, dann wird das gefällte Natriumbicarbonat abgenutscht und in geeigneten Pfannen (Thélenpfannen) calciniert.

Das Ammoniak, welches nur zur Bildung von Bicarbonatanionen dient, wird durch Destillation der abfiltrierten Mutterlaugen mit Ätzkalk wieder gewonnen und zur Sättigung der Soole verwendet. Die Laugen enthalten ca. 10—12% NaCl, 12—14% NH_4Cl, 3—4% NH_4HCO_3, 0,5—0,7% $(NH_4)_2SO_4$. Diese bilden nach der Destillation

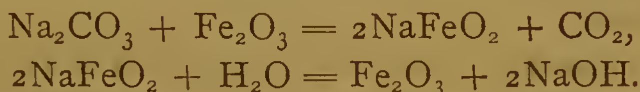
Abwässer, mit ca. 15% NaCl und $CaCl_2$ sowie 2—5% Kalkschlamm. Der Ammoniakverlust, als Ammonsulfat gerechnet, beläuft sich bei allen Arbeiten zusammengenommen auf ca. 1%.

Die Kohlensäure wird durch Brennen von Kalkstein sowie teilweise durch Calcinieren des Bicarbonates gewonnen. Ersteres liefert ein Gas mit 30 Vol.% CO_2, letzteres ein solches mit 50 Vol.% CO_2. Der beim Brennen des Kalksteins erhaltene Ätzkalk wird für die Destillation der Mutterlaugen verwendet.

Die Erzeugnisse der Fabrikation sind Solvay-Soda (98% Na_2CO_3), Krystallsoda, das mit 10 Mol. H_2O krystallisierte Produkt (37% Na_2CO_3) und Natriumbicarbonat.

Solvay-Soda enthält als Verunreinigungen 0,5—1% NaCl, 0,2% Na_2SO_4 und etwas Feuchtigkeit. Der nach dem Leblanc-Schmelzverfahren erhaltenen, calcinierten Soda sind 0,8% Na_2SO_4, 0,1% Na_2SO_3 und $Na_2S_2O_3$, 0,1% NaCl, 0,1% Unlösliches, 0,7% H_2O beigemengt. Letztere ist wesentlich dichter und daher für Schiffstransport, auch für manche Fabrikationen (z. B. Glas und Ultramarin) geeigneter.

Kaustische Soda wird durch Glühen der Solvay-Soda mit Eisenoxyd und darauffolgendes Zersetzen des Natriumferrites mit Wasser dargestellt.



$$Na_2CO_3 + Fe_2O_3 = 2NaFeO_2 + CO_2,$$
$$2NaFeO_2 + H_2O = Fe_2O_3 + 2NaOH.$$

Das nach diesem Verfahren gewonnene Ätznatron ist sehr rein. Ätznatron wird in Deutschland nach Prozenten Na_2CO_3, in England nach Prozenten Na_2O gehandelt (100% NaOH = 132,5% Na_2CO_3). Man fabriziert hauptsächlich 120er, 126er und 129er Ware.

Natriumbicarbonat. Das bei der Herstellung der Solvay-Soda erhaltene rohe Bicarbonat kann wegen seines Gehaltes an Ammoniumcarbonat nicht vorteilhaft auf Handelsware verarbeitet werden. Man sättigt zu seiner

Darstellung Solvay-Soda bei Gegenwart von Wasserdampf mit Kohlensäure.

A. Untersuchung der Rohmaterialien.

1) *Kochsalz* (*Steinsalz*).

a) Feuchtigkeit und chemisch gebundenes Wasser.

5 gr Salz werden äusserst vorsichtig im Platintiegel bis zum Glühen erhitzt.

Zur Bestimmung der Feuchtigkeit wird eine Salzprobe in einem Erlenmeyer-Kolben bei 140—150° getrocknet.

b) Gesamt-Chlor und Schwefelsäure.

10 gr Salz löst man im Messkolben und füllt auf 500 ccm auf. Die Lösung wird filtriert; 10 ccm Filtrat dienen zur Chlor-, 250 ccm zur Schwefelsäurebestimmung.

2) *Salzsoole.*

Der Gehalt an Gesamt-Chlor wird als Chlornatrium berechnet. An sonstigen Bestandteilen kann man noch Schwefelsäure sowie Eisen, Aluminium, Calcium und Magnesium bestimmen.

3) *Ammoniumsulfat*, sonstige *Ammoniumsalze* und *Gaswasser.*

Der Gehalt an Gesamt-Ammoniak wird durch Destillation und Titration, wie üblich, bestimmt oder durch Aräometer ermittelt.

Bei Gaswasser wird ein Unterschied zwischen schwach gebundenem (an Kohlensäure und Schwefelwasserstoff) und fixem Ammoniak gemacht. Schwach gebundenes und freies Ammoniak bestimmt man durch Titration einer mit Wasser verdünnten Probe von 10 ccm, wenn das Gaswasser nicht mehr als 6° Bé besitzt. Als Indikator dient Dimethylorange, da genannte Säuren nicht auf diesen einwirken.

4) *Kalkstein* und *Ätzkalk.* (Siehe Seite 311.)

B. Betriebskontrolle.

1) *Ammoniakalische Soole.*

a) Chlornatrium.

Man bestimmt das Chlor in salpetersaurer oder neutraler Lösung massanalytisch.

b) Freies und gebundenes Ammoniak.

10 ccm Soole werden auf 100 ccm verdünnt und im Destillierapparat gekocht, bis alles freie und kohlensaure Ammoniak abdestilliert ist, worauf man das gebundene Ammoniak freimacht und bestimmt.

2) *Mutterlauge.*

a) Freies und gebundenes Ammoniak.

b) Unzersetztes Kochsalz.

10 ccm Lauge werden eingedampft geglüht und gewogen.

3) *Bicarbonat.*

a) Bestimmung des Gesamtalkalis sowie Bicarbonat- und Carbonatgehaltes. (Seite 324.)

b) Feuchtigkeit.

Der Feuchtigkeitsgehalt entspricht dem, um Bicarbonat-Kohlensäure verminderten Glühverlust.

4) *Ammoniakdestillation.*

a) Bestimmung des Ammoniakgehaltes der Laugen.

b) Bestimmung des Ätzkalks in der für die Destillation verwendeten Kalkmilch.

c) Bestimmung des Kalküberschusses in den Destillationslaugen.

100 ccm der Flüssigkeit werden gekocht, bis alles Ammoniak vertrieben ist; hierauf setzt man überschüssiges Ammoniumsulfat hinzu und bestimmt das durch den Kalküberschuss freigemachte Ammoniak.

5) *Kalkbrennerei.*

a) Untersuchung von Kalkstein und Ätzkalk.

b) Bestimmung der Kohlensäure in den Kalkofengasen.

C. Untersuchung von Soda, kaustischer Soda und Natriumbicarbonat.

1) *Calcinierte Soda.*

Bestimmung des in Wasser Unlöslichen.

53 gr Soda werden in einem Becherglas in heissem Wasser gelöst. Nach einer halben Stunde filtriert man durch ein gewogenes Filter in einen Literkolben, trocknet den Rückstand bei 100° und wägt ihn. Behufs weiterer Untersuchung kann der Rückstand mit warmer Salzsäure ausgezogen werden. Eisen, Aluminium und die Erdalkalimetalle gehen in Lösung, Sand und Kohle bleiben zurück.

Die Lösung dient für die Einzelbestimmungen.

b) Bestimmung des Titers.

2,65 gr der geglühten Probe werden aufgelöst und ohne vorherige Filtration titriert. Jeder Kubikcentimeter verbrauchter Normalsäure entspricht 2% Na_2CO_3.

c) Bicarbonat (nur in Ammoniaksoda).

d) Ätznatron (nur in Leblanc-Soda).

100 ccm Sodalösung werden mit 150 ccm 10%iger Chlorbaryumlösung und etwas Phenolphtalein versetzt, stark verdünnt und mit $\frac{n}{10}$ Oxalsäure titriert.

e) Chlornatrium.

50 bezw. 100 ccm Sodalösung (Leblanc- bezw. Solvay-Soda) werden hinsichtlich ihres Chlorgehaltes titriert.

f) Sulfat.

5 gr Leblanc-, 10 gr Solvay-Soda werden in Salzsäure gelöst und mit Baryumlösung gefällt.

g) Kubisches Gewicht.

Das kubische Gewicht giebt einen Anhalt, die mehr oder weniger voluminöse Beschaffenheit der Soda zu beurteilen. Als Mass dient ein dickwandiger Becher, welcher genau 100 ccm fasst. Diesen füllt man in etwa 6 Anteilen mit Soda, wobei man durch Aufstossen des Bechers

ein möglichst dichtes Lagern des Pulvers bewirkt. Die über den Rand hervorragende Soda wird mit einer Glasplatte abgestrichen. Die im Becher befindliche Sodamenge wird bis auf 0,1 gr genau abgewogen.

Man unterscheidet leichte, mittelschwere und schwere Soda mit einem kubischen Gewicht von 0,8—1,0, 1,0—1,25, 1,25—1,50.

2) *Krystallsoda.*

Krystallsoda wird in gleicher Weise wie calcinierte Soda untersucht. Man berücksichtige, dass Krystallsoda 1—2% Natriumsulfat enthält, welches zugesetzt wurde, um die Krystalle härter zu machen.

3) *Kaustische Soda.*

Man bestimmt hauptsächlich die Gesamtalkalinität und den Gehalt an Ätznatron.

4) *Natriumbicarbonat.*

Man bestimmt den alkalimetrischen Titer (Gehalt an nutzbarem Natron) und die Kohlensäure.

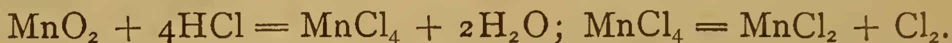
Das Arzneibuch schreibt vor, dass Bicarbonat frei sei von Kali, Ammoniak und Metallsalzen, welche in essigsaurer Lösung durch Schwefelwasserstoff gefällt werden. Es sind nur Spuren von Na_2CO_3, Na_2SO_4, NaCl zulässig. Die bei einer 15° nicht übersteigenden Wärme ohne Umschütteln erhaltene Lösung von 1 gr Bicarbonat in 20 ccm Wasser darf auf Zusatz von 3 Tropfen Phenolphtaleinlösung nicht sofort gerötet werden; jedenfalls soll eine etwa entstehende schwache Rötung auf Zusatz von 0,2 ccm Normalsalzsäure (= 1,5—2% Na_2CO_3) verschwinden.

III. Chlor und Chlorkalk.

Chlor wird aus Salzsäure durch Einwirkung von Oxydationsmitteln z. B. Braunstein oder Luft und durch Elektrolyse der Alkalichloride gewonnen. Nach letzterem Verfahren stellt man gegenwärtig die grösste Menge des in

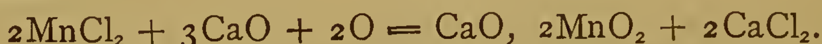
der Technik verbrauchten Chlors dar. An dieser Stelle seien nur der Weldon- und Deaconprozess beschrieben.

Das Weldon-Verfahren verwendet Mangansuperoxyd für die Erzeugung von Chlor. Als Superoxyd wird erstmalig Braunstein, dann aber der aus den Mutterlaugen regenerierte Weldonschlamm angewendet. Die Chlorentwicklung verläuft im Sinne der folgenden Gleichungen:



$$MnO_2 + 4HCl = MnCl_4 + 2H_2O; \; MnCl_4 = MnCl_2 + Cl_2.$$

Das wesentlichste des Verfahrens ist die Wiedergewinnung des Mangans. Zu diesem Zwecke wird die Manganchlorürlauge der Chlorentwickler zuerst mit Kreide neutralisiert, um Eisenoxyd, Thonerde und Kieselsäure zu fällen, worauf man im Filtrate das Mangan durch Zusatz von Kalkmilch abscheidet. Man fügt aber nach beendigter Fällung noch ein Drittel der Kalkmenge als Überschuss zu; denn wird jetzt in das 50—60° warme Gemisch Luft eingeblasen, dann soll folgende Oxydation und Umsetzung stattfinden:



$$2MnCl_2 + 3CaO + 2O = CaO, \; 2MnO_2 + 2CaCl_2.$$

Es muss selbstverständlich ein möglichst kalkarmer Schlamm hergestellt werden, weshalb man nach beendigter Oxydation zur Bindung der Basis saure Lauge, „Beendigungslauge“, aus den Entwicklern zusetzt. Der Schlamm wird dann möglichst von der Chlorcalciumlauge getrennt und für die Chlorentwicklung in der Weise verwendet, dass man ihn zu der Salzsäure setzt in dem Masse, als er verbraucht wird und bis nur noch 1% freie Salzsäure übrig bleibt.

Auf diese Weise werden ca. 80% des Mangans als MnO_2 wiedergewonnen, 1—5% Mn (pro 100 kg Chlorkalk) gehen verloren. War bei der Oxydation nicht genügender Kalküberschuss vorhanden, so bildet sich nur die Verbindung Mn_3O_4 (rote Chargen), welche nur eine Ausbeute von 33% Superoxyd giebt.

Das Deacon-Verfahren beruht auf der Oxydation von Salzsäure durch Luft bei Gegenwart von Kupferchlorid als Kontaktsubstanz. Die Oxydation wird in der Weise bewirkt, dass man mit Luft gemengtes Salzsäuregas (15—20 Vol. %, HCl) über 350—400° heisse, mit Kupferchlorid getränkte Stücke von Ziegelsteinen leitet. Es werden hierbei ca. 50% der Salzsäure oxydiert.



$$2HCl + O = 2Cl + H_2O.$$

Der Rest an diesem Gase wird durch Waschen der Endgase mit Chlorcalciumlauge in Kokstürmen entfernt. Das Verfahren liefert dünne, 5—7%ige Gase, welche für die Darstellung von Chlorkalk wenig geeignet sind; die Chlorentwickler hingegen liefern Chlorgas von 90 Vol %.

Chlorkalk entsteht durch Einwirkung von Chlorgas auf gelöschten Kalk:



$$Ca(OH)_2 + Cl_2 = CaCl_2O + H_2O.$$

Zu seiner Darstellung wird der nur ca. 4% Wasser enthaltende gelöschte Kalk in Bleikammern in 10—15 cm hohen Schichten ausgebreitet und mit einer bestimmten Menge Chlor gesättigt, welche nach beendigter Absorption ein Erzeugnis von 35% aktivem Chlor liefern soll. Das Handelsprodukt, der Chlorkalk, enthält meist:

37% bleichendes Chlor	44,5% Kalk
0,35% Chlor als Chlorid	16,5% Wasser
0,25% Chlor als Chlorat.	

A. Untersuchung der Rohmaterialien.

1) Braunstein.

a) Feuchtigkeit.

b) Aktiver Sauerstoff.

1,0875 gr feingepulverter Braunstein werden in einem mit Bunsenventil verschlossenen Erlenmeyer-Kolben mit 75 ccm Ferrosulfatlösung erhitzt, bis ein etwaiger Rückstand hell gefärbt, also frei von Superoxyd ist. Man lässt dann bei geschlossenem Ventil erkalten, verdünnt hierauf

die Lösung und titriert mit Permanganatlösung den Rest an zweiwertigem Eisen.

Die Ferrosulfatlösung enthält 100 gr reinen Eisenvitriol und 100 ccm reine Schwefelsäure im Liter. Ihr Titer wird täglich kontrolliert.

Die Berechnung erfolgt mittels der beiden Gleichungen:



$$2FeSO_4 + MnO_2 + 2H_2SO_4 = MnSO_4 + Fe_2(SO_4)_3 + 2H_2O.$$





$$2KMnO_4 + 10FeSO_4 + 8H_2SO_4$$
$$= K_2SO_4 + 2MnSO_4 + 5Fe_2(SO_4)_3 + 8H_2O.$$

c) Kohlensäure.

Guter Braunstein soll nicht mehr als 1% Kohlensäure enthalten. Der Gehalt an Kohlensäure wird gewichtsanalytisch festgestellt.

d) Bestimmung der zur Zersetzung nötigen Salzsäure.

1 gr Braunstein wird mit 10 ccm starker Salzsäure in einem Kolben am Rückflusskühler in der Wärme digeriert. Der Gehalt der Säure an HCl wird vor und nach der Zersetzung titrimetrisch bestimmt. In letzterem Falle dienen die ersten Flocken von Eisenoxydhydrat als Indikator.

2) Kalkstein, Kalk und Salzsäure.

Diese Materialien werden in üblicher Weise untersucht.

B. Untersuchung von Weldonschlamm und Deacon-Gas.

1) Weldonschlamm.

a) Gehalt an Mangansuperoxyd.

10 ccm Weldonschlamm werden nach A 1b hinsichtlich des Gehaltes an Superoxyd untersucht.

b) Gesamt-Mangangehalt bezw. Gehalt an Manganoxydul.

10 ccm Schlamm werden mit wenig konz. Salzsäure erwärmt, bis alles Chlor vertrieben ist; dann neutralisiert man die Lösung mit kohlensaurem Kalk und setzt in der Siedehitze konzentrierte, filtrierte Chlorkalklösung hinzu. Nach kurzer Zeit zerstört man das neben Superoxyd gebildete Permanganat durch einige Tropfen Alkohol und

filtriert hierauf das Superoxyd ab, welches gut ausgewaschen wird. Das Superoxyd wird titrimetrisch bestimmt. Seine Menge, in Grammen pro Liter Schlamm ausgedrückt, ergiebt den Gesamt-Mangangehalt. Die Differenz der Werte von a) und b) kann auch auf Manganoxydul umgerechnet werden.

c) Basis und Kalkgehalt.

10 ccm Schlamm werden in einem 250 ccm Messkolben mit 25 ccm Normaloxalsäure und 75 ccm Wasser auf 60—80° erwärmt, bis der nun vorhandene Niederschlag von Mangan- und Calciumoxalat rein weiss erscheint. Alsdann füllt man auf 202 ccm auf, schüttelt um und bestimmt in 100 ccm klarer Lösung die überschüssige Säure.

Die Oxalsäure wurde verbraucht:

1) zur Zersetzung des Superoxydes und Fällung der hierbei gebildeten Manganionen. Diese zwei Teilwerte sind einander gleich.

2) zur Neutralisation des im Schlamm vorhandenen Manganoxyduls.

3) zur Verwandlung des Kalkes in Calciumoxalat.

Werden die Beträge von 1 und 2 in Kubikcentimetern Oxalsäure ausgedrückt und wird ihre Summe von der Anzahl der thatsächlich verbrauchten ccm Oxalsäure abgezogen, so ist der Rest auf Kalk umzurechnen.

Basis ist ein in Kubikcentimetern Oxalsäure aufgestelltes Verhältnis zwischen der Oxalsäuremenge, welche zur Zersetzung des vorhandenen MnO_2 verbraucht wurde, und der Oxalsäuremenge, welche zur Sättigung aller ursprünglich vorhandenen Monoxyde incl. MnO notwendig war.

$$\text{Basis} = \frac{\text{ccm für ursprüngliches Superoxyd}}{\text{ccm für ursprüngliche Monoxyde (incl. MnO)}}$$

2) Pfannengas.

Behufs Untersuchung des für den Deaconprozess verwendeten lufthaltigen Salzsäuregases (Pfannengas) wird Gas durch eine bestimmte Menge Alkalilauge von normalem

Gehalt, bis Indikatorumschlag eintritt, durchgesaugt. Das Verhältnis von HCl zum Gesamtvolumen giebt den für die Betriebskontrolle nötigen Anhalt.

3) Deacongas. (Das aus dem Zersetzer kommende Gas.)

a) Chlor und Salzsäure.

Man saugt 5 Liter Gas während einer Beschickung durch 250 ccm Natronlauge vom sp. G. 1,075. Die Lauge wird alsdann auf 500 ccm verdünnt, worauf man in einem gemessenen Anteil (100 ccm) das vorhandene Hypochlorit mit Ferrosulfat bezw. Permanganat misst und das Gesamtchlor (in 10 ccm) nach Reduktion des Hypochlorites mit schwefliger Säure durch Silberlösung bestimmt.

b) Kohlensäure.

Man leitet ein bestimmtes Gasvolumen durch ammoniakalische Baryumlösung. Das abgeschiedene Baryumcarbonat wird gewogen; seine Menge dient zur Berechnung.

C. Untersuchung von Chlorkalk, Bleichflüssigkeiten und elektrolytischen Laugen.

1) Chlorkalk.

Chlorkalk wird nur auf seinen Gehalt an aktivem, bleichenden Chlor untersucht. (Siehe Seite 313.)

2) Bleichflüssigkeiten und elektrolytische Laugen.

Diese Laugen können enthalten: Hypochlorite, Chloride, Chlorate, Carbonate und Hydroxyde.

a) Bestimmung des Bleichenden- und Chlorid-Chlors.

Den Gehalt an bleichendem Chlor ermittelt man durch Titration mit $\frac{n}{10}$ arsenige Säurelösung. Hierbei wird es in Chlorid-Chlor verwandelt und kann mit dem übrigen Chlor vereint durch Silberlösung titriert werden. Zu diesem Zwecke neutralisiert man zuerst die Lösung mit Salpetersäure und titriert alsdann in üblicher Weise; es dient nur das in der Lösung befindliche Arseniat als Indikator. Der

Gehalt an Chlorid-Chlor ergiebt sich durch einfache Berechnung.

b) Bestimmung von Hypochlorit und Chlorat.

Man bestimmt zuerst den Gehalt an Hypochlorit (bleichendem Chlor) und alsdann die Summe des als Hypochlorit und Chlorat vorhandenen Chlors. Letztere bestimmt man durch Kochen (10 Minuten lang) der Flüssigkeit mit saurer Ferrosulfatlösung im Erlenmeyer-Kolben und darauffolgendes Titrieren mit Permanganatlösung. Die Chloratmenge berechnet man unter Berücksichtigung des für Hypochlorit gefundenen Wertes.

c) Bestimmung von Alkalihydroxyd und -carbonat.

1) 10 ccm der Bleichlauche werden mit 150 ccm ausgekochten Wassers unter Zusatz von Phenolphtalein mit Normalsäure titriert, bis die Färbung durch 5 Sekunden langes Schütteln verschwindet. Dieses tritt ein, wenn alle Hydroxylionen neutralisiert sind; denn der nächste Säuretropfen wird eine Zerstörung des Farbstoffes durch bleichendes Chlor bewirken. Die Anzahl der verbrauchten Kubikcentimeter Normalsäure wird auf Alkalihydroxyd berechnet.

2) Behufs Titration des Gesamtalkalis zerstört man in einer Probe der Flüssigkeit alles Hypochlorit durch Kochen mit Ammoniak. Verjagt man nun alles unveränderte Ammoniak, so kann man die Titration und im Anschluss hieran die Berechnung ausführen.

IV. Kalisalze.

Die wichtigsten Kalisalze sind:

1) Carnallit, KCl, $MgCl_2 + 6H_2O$, welcher für die Darstellung von Chlorkalium dient und als Rohcarnallit folgende Zusammensetzung hat: 60—70% Carnallit, 15—20% Steinsalz, 10—15% Kieserit ($MgSO_4 + H_2O$) und 2% Anhydrit ($CaSO_4$); Gehalt an KCl = 16—20%.

2) Kainit K_2SO_4, $MgSO_4$, $MgCl_2 + 6H_2O$ und Schönit K_2SO_4, $MgSO_4 + 6H_2O$. Diese werden direkt oder als

Kaliummagnesiumsulfat bezw. Kaliumsulfat vorwiegend für landwirtschaftliche Zwecke verwendet. Kainit enthält: K_2SO_4 25%, $MgSO_4$ 13%, $MgCl_2$ 15%, H_2O 12%, NaCl 30%, $CaSO_4$ 4%, Thon und Unlösliches 1%.

Behufs *Darstellung von Chlorkalium* wird der Rohcarnallit in einer kochenden Chlormagnesiumlösung, welche als Mutterlauge bei früheren Operationen erhalten wurde, aufgelöst. Ungelöst bleiben zum grössten Teil Kochsalz, Kieserit, Anhydrit, da die Rohlauge hinsichtlich dieser Bestandteile bereits gesättigt war. Diese werden abgetrennt, worauf beim Erkalten der Lösung ein erstes, ca. 55—60%iges Salz ausfällt, welches durch Decken (Auswaschen) mit kaltem Wasser gereinigt wird und dann folgende Zusammensetzung besitzt: KCl 85%, NaCl 12%, $MgCl_2$ 0,1%, $MgSO_4$ 0,5%, H_2O 2%. Dieses *niedriggrädige Chlorkalium* wird für die Zwecke der Pottaschedarstellung oder der Elektrolyse durch weiteres Reinigen in 98—99%iges Salz verwandelt, welches als Beimengungen ca. 1% NaCl, 0,1% $MgCl_2$, 0,1% $MgSO_4$, 0,2% $CaSO_4$, 0,4% H_2O und 0,2% Unlösliches enthält (*hochgrädiges Chlorkalium*).

Die Mutterlauge des ersten Salzes wird soweit eingedampft, dass sie beim späteren Abkühlen sogenannten künstlichen Carnallit abscheidet, welcher in ähnlicher Weise auf zweites Salz verarbeitet wird. Die Mutterlaugen des zweiten Salzes werden als Endlaugen bezeichnet und hinsichtlich ihres Bromgehaltes verarbeitet. Es werden pro 10000 kg Rohcarnallit 5—7 cbm Endlaugen von folgender Zusammensetzung erhalten:

Brommagnesium	0,3%	Chlorkalium	1,2%
Chlormagnesium	28—30%	Chlornatrium	1%
Magnesiumsulfat	2—3%		

Chlorkalium dient vielfach für die *Darstellung von Kalisalpeter* aus Natronsalpeter. Hierbei wird ein Gemenge der beiden Salze in kochendem Wasser gelöst und solange indirekt erwärmt, bis das durch die Reaktion gebildete

Kochsalz abgeschieden ist. Alsdann trennt man von diesem ab und lässt aus der Lösung den *Rohsalpeter I* auskrystallisieren. Die Mutterlaugen geben nach dem Einengen und Ausschöpfen des Kochsalzes späterhin den *Rohsalpeter II.* Die letzten Anteile der Lauge werden nach dem Ausfällen der Calcium- und Magnesiumsalze wieder als Rohlauge verwendet.

Der Rohsalpeter wird behufs Raffination aus heissem Wasser umkrystallisiert. Die Lösungen werden „kalt gerührt", um *Salpetermehl* zu erhalten.

Die Darstellung von 100 kg Kalisalpeter erfordert:
93 kg Chilisalpeter (95%ig),
98—82 kg Chlorkalium (80—95%ig).

Nebenbei erhält man 65 kg Abfallsalz mit 1—3% KCl und 0,25—0,75% KNO_3.

Der Kalisalpeter löst sich leicht in heissem Wasser (247 T. in 100 T. Wasser). Für seine Verwendbarkeit zu Schiesspulver gilt als Bedingung, dass derselbe nicht mehr als 0,0067% Cl (= 0,011% NaCl) und 0,005% Unlösliches sowie 0,25% Wasser enthalte.

Kaliumcarbonat, Pottasche kann mittels des Leblanc-Verfahrens aus Chlorkalium erhalten werden; man stellt es aber meist aus Schlempekohle her. Rübenmelasse enthält in 100 Teilen Trockensubstanz (= 75% der Gesamtmenge) ca. 5—5,5% Kalisalze, welche nach dem Entzuckern oder Vergären der Melasse durch Eindampfen der Mutterlaugen in Flammöfen gewonnen werden. Der Verdampfungsrückstand bildet nach dem Glühen das als *Schlempekohle* bezeichnete, rohe Kaliumcarbonat mit:

35—60% K_2CO_3, 20—6% KCl, 18—2% K_2SO_4, 50—10% Na_2CO_3, 20—7% Unlösliches etc.

Die Schlempekohle wird behufs ihrer Verarbeitung gemahlen, aufgelöst und durch Eindampfen von den schwerer löslichen Beimengungen (K_2SO_4, KCl, Na_2CO_3, $KNaCO_3$)

befreit. Nach deren fraktioniertem Auskrystallisieren verdampft man die Restlauge in Flammöfen und glüht den Rückstand.

Handelsware sind 60—65 und 80—85%iges Kaliumcarbonat; ausserdem 95%iges Carbonat (mit 3% Na_2CO_3, 1% K_2SO_4, 1% KCl). Brauch ist hierbei, dass der Gehalt an kieselsaurem und phosphorsaurem Kalium als K_2CO_3 angerechnet wird. Ein höherer Kaliumphosphat- (0,3—1,5%) oder Sodagehalt macht die Pottasche für die Herstellung von Krystallglas bezw. Schmierseife ungeeignet.

A. Untersuchung der Kalisalze.

1) *Rohsalze.*

a) Bestimmung des Kaliumgehaltes.

30,56 gr Carnallit oder 35,69 gr Kainit, Sylvinit werden in einem 500 ccm-Kolben durch Erwärmen mit ca. 300 ccm Wasser und 15 ccm konz. Salzsäure gelöst. Nach dem Erkalten füllt man zur Marke auf, pipettiert 50 ccm klarer Lösung in einen 250 ccm-Kolben und fällt die Schwefelsäure mit Baryumlösung aus. Die Flüssigkeit wird zur Marke aufgefüllt, worauf man in 25 ccm Filtrat das Kalium als Kaliumchloroplatinat bestimmt. 1 mg dieses Salzes entspricht bei den gewählten Bedingungen einem Gehalt von 0,1% KCl oder K_2SO_4.

b) Vollständige Analyse.

Den Wassergehalt bestimmt man durch Glühen von 10 gr Salz mit Bleioxyd. Für die Analyse selbst löst man 100 gr Salz in ca. 500 ccm Wasser unter Erwärmen auf. Die Lösung wird in einen Literkolben filtriert und darin aufgefüllt. Das Unlösliche wird bei 100° getrocknet und gewogen. In gemessenen Teilen der Lösung bestimmt man Kalk und Magnesia sowie die Schwefelsäure. 100 ccm der Lösung dienen für die Bestimmung der Chloralkalien. Zu diesem Zwecke fällt man zuerst die Schwefelsäure, verdünnt die Flüssigkeit auf 500 ccm und verdampft 50 ccm

(= 1 gr Substanz) zur Trockne. Der Rückstand wird mit Oxalsäure geglüht, um die Magnesium- und Calciumverbindungen in die Oxyde überzuführen. Man befeuchtet hierauf den Rückstand mit Ammoniumcarbonat, wodurch der Ätzkalk in Carbonat verwandelt wird, löst die Alkalichloride und bestimmt deren Gesamtmenge sowie deren Kaliumgehalt.

Die Zusammensetzung der Salze berechnet man auf Grund der Analyse in folgender Weise: Bei Carnallit nimmt man das gesamte Calcium als Calciumsulfat vorhanden an und rechnet den Rest der Schwefelsäure auf Magnesiumsulfat um. Das übrigbleibende Magnesium wird als Chlormagnesium angegeben. Bei Kainitanalysen verteilt man die gefundene Schwefelsäuremenge in folgender Weise: Calcium wird als Sulfat gerechnet und der Rest an Schwefelsäure auf Kalium und Magnesium in molekular gleichen Mengen ($1 K_2SO_4$ auf $1 MgSO_4$) verteilt. Die übrig bleibenden Kalium- und Magnesiummengen giebt man als Chloride an.

2) *Künstlicher Carnallit, Zwischenprodukte und Laugen.*

Diese werden wie oben angegeben untersucht.

3) *Chlorkalium.*

a) Kaliumbestimmung.

7,6405 gr Salz werden in 500 ccm Wasser gelöst. Von dieser Lösung dienen 20 ccm zur Kaliumbestimmung.

b) Bestimmung des Natriumgehaltes.

Man trennt den grössten Teil des Kaliumchlorides durch Digerieren der Probe mit 90°/₀igem Alkohol ab (100 T. dieses Alkohols lösen 0,345 gr NaCl, aber nur 0,073 gr KCl) und bestimmt in besonderen Teilen der Lösung das Kalium und die Gesamtmenge der Alkalichloride.

12,5 gr Chlorkalium werden mit 25 ccm Wasser, welches 90 mgr Kaliumcarbonat behufs Fällung des Magnesiums enthält, in der Siedehitze in Lösung gebracht. Die heisse Lösung wird in einem 255 ccm-Kolben unter Umschwenken

mit absolutem Alkohol versetzt und zur Marke aufgefüllt. Nach gutem Durchmischen wird in 100 ccm Filtrat (= 5 gr Salz) die Summe der Alkalichloride (neutralisieren!) und deren Kaliumgehalt bestimmt.

c) Bestimmung des Magnesium- bezw. Chlormagnesiumgehaltes.

25 gr Salz werden in einem 500 ccm-Kolben gelöst und nach Zusatz von 10 ccm Doppel-Normalalkalilauge bis zur Marke aufgefüllt. In 50 ccm der filtrierten Lösung bestimmt man das überschüssige Alkali und berechnet dementsprechend das Resultat.

B. Untersuchung von Kalisalpeter und Salpeterlaugen.

1) *Kalisalpeter.*

a) Feuchtigkeit.

10 gr Salpeter werden bei 120—130° getrocknet.

b) Chlor- bezw. Chlornatriumgehalt.

In 100 gr Salpeter wird der Chlorgehalt gewichtsanalytisch festgestellt.

2) *Salpeterlaugen.*

Salpeterlaugen untersucht man auf neutralen, d. h. äquivalenten Gehalt an Nitrat und Kalium. Die beiden Bestandteile werden in üblicher Weise quantitativ bestimmt.

C. Untersuchung von Schlempekohle, Schlempekohlenpottasche und Zwischenprodukten.

1) *Schlempekohle.*

a) Feuchtigkeit.

10 gr Substanz werden schwach geglüht.

b) Unlösliches.

Der Lösungsrückstand von a) wird bestimmt; worauf man auch dessen Aschengehalt ermittelt.

c) Gesamtalkalinität.

25 ccm der nach b) erhaltenen und auf 500 ccm auf-

gefüllten Lösung werden mit $\frac{n}{10}$ Salzsäure in Gegenwart von Methylorange titriert.

d) Gesamtkali.

25 ccm Lösung sind bezüglich ihres Kaliumgehaltes zu untersuchen.

e) Kaliumchlorid und -sulfat.

Auf Grund einer Salzsäure- und Schwefelsäurebestimmung erfolgt die Berechnung des Kaliumchlorid- und -sulfatgehaltes.

2) *Glührückstand.*

Man bestimmt in ihm das wasserlösliche und unlösliche (Silikat) Kalium.

3) *Pottasche.*

Feuchtigkeit, Unlösliches, Kaliumchlorid, Kaliumsulfat werden in 10 gr Proben der Pottasche bestimmt. In einer 5 gr Probe ermittelt man den Gehalt an Kieselsäure und damit an Kaliumsilikat. Phosphorsäuregehalt ist nach der Molybdänmethode festzustellen. Gesamtalkalinität und Natriumcarbonat werden wie früher angegeben bestimmt.

Metallsalze.

Von den Metallsalzen seien hier nur diejenigen berücksichtigt, welche für Färbereizwecke als Beizen von besonderer Bedeutung sind.

Aluminiumsulfat dient vorwiegend zum Beizen der Baumwolle und wird auf der Faser entweder direkt durch Umziehen und Einlegen in der mit etwas Soda versetzten Lösung oder nach vorhergegangenem Tränken der Faser mit Türkischrotöl befestigt.

Das Ausgangsmaterial für die Darstellung von Aluminiumsulfat bildet der Bauxit. Dieser besitzt folgende Zusammensetzung:

10—17% SiO_2, 60—70% Al_2O_3, 5—30% Fe_2O_3,
15—20% H_2O (Glühverlust).

Wird Bauxit mit Soda (pro 1 Mol. Al_2O_3—1,8 Mol. Na_2O) im Flammofen auf Rotglut erhitzt, so erhält man ein Glühprodukt, welches 80—90% wasserlösliche Aluminiumverbindung (AlO.ONa; $Al(ONa)_3$) enthält. Diese wird durch kochendes Wasser herausgelöst und abfiltriert. Es bleibt ein Rückstand mit ca. 9% Al_2O_3, 55% Fe_2O_3, 7% SiO_2, 4% CO_2, 5% NaOH, 19% Glühverlust.

Die Lauge wird direkt durch Eindampfen auf *Natriumaluminat* ($NaAlO_2$), welches in der Färberei und für die Darstellung von Farblacken dient, verarbeitet oder man fällt die Thonerde als Hydrat durch Einleiten von Kohlensäure (Kalkofengas) aus und verarbeitet die Laugen auf Soda.

Thonerdehydrat enthält:

64—65% Al_2O_3, 0,9% SiO_2, 0,9% Na_2CO_3, 0,8% Na_2O, 0,003% Fe, 34% Glühverlust.

Die *calcinierte Thonerde* wird für die Zwecke der Aluminiumfabrikation auf einen Gehalt von 99% Al_2O_3 gebracht. Diese soll nicht mehr als 0,2% SiO_2 enthalten.

Das Thonerdehydrat wird zur Darstellung von *Aluminiumsulfat* mit Schwefelsäure neutralisiert, worauf man das Salz durch Eindampfen der Lösung gewinnt. Die Handelsware ($Al_2(SO_4)_3 + 18H_2O$) hat folgende Zusammensetzung:

14,5% Al_2O_3, 33,7% SO_3, 0,6% Na_2SO_4, 0,02% Fe_2O_3, 0,5% Unlösliches, 51% H_2O (bis 1% freie Schwefelsäure).

Das Aluminiumsulfat, welches als Beize für Alizarinfarben dient, soll nicht mehr als 0,001% Fe enthalten.

Ein wenig reineres Produkt erhält man durch Behandeln von Bauxit oder Thon mit Schwefelsäure.

Als *Chrombeizen* werden vorwiegend *Kalium-* bezw. *Natriumbichromat* und *Fluorchrom* verwendet. Ihre Zusammensetzung ist folgende:

$K_2Cr_2O_7$ 98—99% (= 67,5—68% CrO_3), 0,5—1% K_2SO_4, 0,25—0,5% Unlösliches.

$Na_2Cr_2O_7$ enthält 73—74% CrO_3.

Diese beiden Salze gewinnt man durch oxydierendes

Glühen von Chromerz oder durch Elektrolyse von Chromoxydlaugen.

Fluorchrom $CrF_3 + 4H_2O$ mit einem 42% Cr_2O_3 entsprechenden Chromgehalt wird ebenso wie Alkalibichromat in 4%iger Lösung bei Gegenwart von 2% Oxalsäure als vorzügliche Wollbeize verwendet.

Die wichtigsten *Antimonbeizen* sind:

Brechweinstein $SbO.KC_4H_4O_6 + {}^1/_2H_2O$.

Haën'sches Salz $SbF_3.(NH_4)_2SO_4$.

Antimon-Kaliumoxalat $SbK_3(C_2O_4)_3 + 4H_2O$.

Behufs Anwendung dieser Beizen wird die Baumwolle zuerst mit 2—6%iger Tanninlösung gebeizt, worauf man in ein 0,5—1%iges Brechweinsteinbad eingeht, um das Antimon als Antimontannat auf der Faser zu befestigen.

I. Untersuchung der Rohmaterialien und Metallsalze.

1) *Bauxit.*

a) Glühverlust (Wasser + organische Substanz).

b) Aluminium, Eisen und Kieselsäure (Titansäure).

2,5 gr der bei 100° getrockneten Probe werden durch Kochen mit 30 ccm 50%iger Schwefelsäure aufgeschlossen. Die gut durchgemischte Masse wird erhitzt, bis weisse Dämpfe entweichen. Nach dem Erkalten trägt man die Sulfate allmählich unter Vermeidung jeder Erwärmung, damit nicht Titansäure ausfällt, in ca. 300 ccm Wasser ein und digeriert nach Zusatz von 10 ccm Salzsäure während 6 Stunden. Die abgeschiedene Kieselsäure wird abfiltriert, geglüht und gewogen. Man prüft diese durch Abrauchen mit Flusssäure auf einen Gehalt an Thonerde. Das Filtrat wird auf 500 ccm gebracht. 200 ccm der Lösung neutralisiert man mit Soda, bis gerade ein Niederschlag entsteht, welchen man hierauf wieder löst. Alsdann reduziert man das dreiwertige Eisen durch Zusatz von Natriumbisulfit, verdünnt die Lösung auf 400—450 ccm und kocht während

2 Stunden, wobei man das verdampfte Wasser durch eine Lösung von schwefliger Säure ersetzt. Die Flüssigkeit wird im Messkolben auf 500 ccm verdünnt und alsdann durch ein trockenes Filter abfiltriert, um die Titansäure abzutrennen. In dem Filtrate bestimmt man das Eisen in einem gemessenen Teile titrimetrisch. Die Titansäure wird mit warmem, etwas salmiakhaltigen Wasser ausgewaschen und als TiO_2 zur Wägung gebracht.

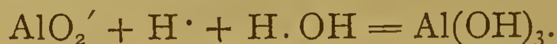
In 25 ccm der Bauxitlösung bestimmt man die Summe von Eisenoxyd, Thonerde und Titansäure und kann damit den Gehalt an Thonerde feststellen.

Der Bauxit kann auch mit Kaliumbisulfat aufgeschlossen werden. Die Schmelze wird in schwefelsäurehaltigem Wasser gelöst, dann neutralisiert und zur Ausfällung von Titansäure 2 Stunden lang gekocht.

2) *Natriumaluminat.*

Natron- und Thonerdegehalt.

Das Natron wird mit Salzsäure unter Zusatz von Phenolphtalein titriert; setzt man hierauf Methylorange hinzu, so kann die zur Neutralisation und Lösung der Thonerde verbrauchte Salzsäuremenge und damit der Thonerdegehalt bestimmt werden:



$$AlO_2' + H^{\cdot} + H.OH = Al(OH)_3.$$



$$Al(OH)_3 + 3H^{\cdot} = Al^{\cdot\cdot\cdot} + 3H_2O.$$

3) *Thonerde.*

Man bestimmt den Glühverlust, das gebundene sowie das Gesamtnatron und berechnet den Thonerdegehalt als Differenz.

Calcinierte (metallurgische) Thonerde wird mit Kaliumbisulfat aufgeschlossen und wesentlich auf Kieselsäuregehalt untersucht.

4) *Aluminiumsulfat.* (Alaun.)

a) Bestimmung der Thonerde.

10 gr Probe werden in Wasser gelöst und auf ein Volumen von 500 ccm gebracht. 50 ccm der Lösung

versetzt man mit überschüssiger Natriumphosphatlösung und etwas Natriumacetat. Der Niederschlag wird in verdünnter Salzsäure gelöst, worauf man zum Sieden erhitzt und konz. Natriumthiosulfatlösung in grossem Überschusse zusetzt. Man kocht solange, bis sich der Niederschlag von Aluminiumphosphat schnell klar absetzt, zu welchem Zwecke der Zusatz von Thiosulfat dient. Der erhaltene Niederschlag wird abfiltriert, mit heissem Wasser ausgewaschen, getrocknet, im offenen Tiegel geglüht, gewogen und auf Al_2O_3 berechnet.

b) Eisen.

Das Eisen wird kolorimetrisch bestimmt; zu diesem Zwecke löst man 1—2 gr Thonerdesulfat in wenig Wasser, erwärmt nach Zusatz von 1 ccm Salpetersäure und bringt die Lösung auf ein Volumen von 50 ccm. Der Eisengehalt wird als Rhodaneisen kolorimetrisch gemessen. Zum Vergleiche der Färbungen dienen Proben einer Ammoniak-Eisenalaunlösung, welche 8,606 gr Eisenalaun und 5 ccm konz. Schwefelsäure im Liter enthält. Von dieser Lösung werden 10 ccm auf 1 Liter verdünnt; diese Vergleichsflüssigkeit (wenig haltbar) enthält demnach 0,01 gr Eisen im Liter. Die Färbungen werden durch 10%ige Rhodanlösung erzeugt und alsdann durch Schütteln mit Äther in diesen übergenommen.

Behufs Ausführung der Bestimmung giebt man in je eine auf $^1/_{10}$ ccm graduierte Stöpselflasche 5 ccm Probelösung und 5 ccm salpetersäurehaltiges Wasser (1 ccm Säure in 50 ccm Wasser), setzt erst 1 ccm Eisenalaunlösung bezw. 1 ccm Wasser hinzu und je 5 ccm Rhodanlösung sowie je 10 ccm Äther. Nach gutem Durchschütteln der Flüssigkeiten vergleicht man die Färbungen der Ätherschichten und ordnet dementsprechend die weiteren Versuche an. ($E = \pm 0{,}000001$ gr Fe.)

c) Freie Säure.

1—2 gr Sulfat werden in 5 ccm Wasser gelöst und

alsdann zur Fällung des Thonerdesulfates als Ammoniakalaun mit 5 ccm einer kalt gesättigten Ammonsulfatlösung während $^1/_4$ Stunde digeriert. Dann scheidet man den Alaun und das überschüssige Sulfat durch Zusatz von 50 ccm Alkohol ab, filtriert die Mischung und wäscht den Rückstand mit Alkohol. Das Filtrat wird teilweise abdestilliert, der Verdampfungsrückstand mit $\frac{n}{10}$ Alkali titriert.

5) *Chrombeizen.*

Der Chromsäuregehalt der Salze wird massanalytisch bestimmt, indem man die Lösung der Probe mit einer abgewogenen Menge überschüssigen Ferroammonsulfates und verdünnter Schwefelsäure versetzt und das unverändert gebliebene zweiwertige Eisen durch Titration mit Permanganatlösung ermittelt:



$$6Fe^{\cdot\cdot} + Cr_2O_7'' + 14H^{\cdot} = 6Fe^{\cdot\cdot\cdot} + 2Cr^{\cdot\cdot\cdot} + 7H_2O.$$

Der Chromoxydgehalt von Beizen ist gewichtsanalytisch festzustellen.

6) *Antimonbeizen.*

Das Antimon der Beizen wird durch Schwefelwasserstoff ausgefällt. Das erhaltene Sulfid oxydiert man mit starker Salpetersäure, worauf man das Antimon nach dem Abdampfen und Verjagen von Schwefelsäure stark glüht und somit als SbO_2 zur Wägung bringt.

Brechweinstein kann mit Jodlösung titriert werden. Die mit Natriumbicarbonat versetzte Lösung des Salzes wird nach Zugabe von Stärkelösung titriert. Sollte das Bicarbonat eine Fällung bewirkt haben, so fügt man behufs deren Lösung etwas Seignettesalz hinzu.

II. Künstliche Mineralfarbstoffe.

Die natürlichen und künstlichen Mineralfarbstoffe dienen für Zeug-, Papier- und Tapetendruck oder mit Öl angerieben als Anstrichfarbe. Die wichtigeren Farbstoffe seien hier besprochen:

Berliner Blau (Eisencyanfarben) wird durch Vermischen von Ferrosalz- und Ferrocyankaliumlösung und darauffolgendes Oxydieren des Ferroferrocyanürs $Fe_2Fe(CN)_6$ (Weissteig) erhalten. Je nach den gewählten Bedingungen und dem Oxydationsmittel (Kaliumchlorat, Salpetersäure, Ferrisulfat) erhält man 3 Sorten von Farbstoffen, nämlich: Stahlblau, Indigoton und Rotstich, welche für Zinkgrün, Lithographiedruck oder Chromgrün verwendet werden.

Ultramarin erhält man durch Schmelzen eines Gemisches von Soda, Thon, Schwefel und Harz.

Chromgelb wird durch Fällen von Bichromatlösung mit Bleiacetat oder -nitrat oder durch Kochen der ersteren mit Bleisulfat dargestellt. Der Farbstoff enthält wechselnde Mengen von Bleisulfat, welche meist der Farbtönung wegen zugesetzt wurden. Als fremde Beimengungen werden Baryumsulfat, Thon, Calciumcarbonat und -sulfat gefunden. Die übrigen Chromfarben, *Chromzinnober* ($PbCrO_4 + Pb(OH)_2$) und *Chromorange* (Gemenge von neutralem und basischem Chromat) werden durch Zusatz von Natronlauge oder Kalkmilch bei Ausfällung des Farbstoffes erhalten.

Bleiweiss, ein basisches Bleicarbonat mit 84—87% PbO, 11—15% CO_2, 1—2% H_2O erhält man, wenn Bleiplatten der Einwirkung von Essigsäuredämpfen und Kohlensäure ausgesetzt werden. Es wird auch dargestellt, indem man Bleiglätte durch Essigsäure in basisches Acetat überführt und aus dessen Lösung durch Einleiten von Kohlensäure basisches Bleicarbonat abscheidet. In der Lösung verbleibt neutrales Acetat.

Zinkweiss entsteht beim Verbrennen von Zinkdampf; das Oxyd wird in Kondensationskammern aufgefangen.

Mennige (Pb_3O_4) entsteht beim oxydierenden Schmelzen von Glätte; *Zinnober* (HgS), der wertvollste rote Farbstoff, wird beim Erhitzen von Quecksilber und Schwefel erhalten.

Untersuchung der künstlichen Mineralfarbstoffe.

Die Mineralfarbstoffe werden hinsichtlich ihrer Nuance und Farbstärke durch Ausführung eines Probedruckes oder Herstellung eines Lackes geprüft. Zum Vergleich dienen Proben eines als „Stamm" bezeichneten Musters von bekanntem Wert.

a) Probedrucken.

25—100 gr des zu untersuchenden Farbstoffes werden innig gemischt mit 25 gr Zinkweisspaste (500 gr Zinkweiss im Liter), 15 gr Wasser, 15 gr Glycerin, 15 gr Gummilösung (1000 gr im Liter), 150 gr Eieralbuminlösung (1000 gr im Liter) und 3 ccm Olivenöl. Diese Farbstoffmischung wird auf Baumwollstoff gedruckt. Das Gewebe dämpft man nach dem Drucken mässig, um den Farbstoff durch das koagulierende Eiweiss auf der Faser zu befestigen. Hierauf wäscht man den Stoff gut aus.

b) Herstellung eines Lackes.

1 gr Farbstoff wird mit 5—10 gr eines indifferenten Körpers (Bleiweiss, Zinkoxyd, Baryumsulfat) vermischt und mit einer bestimmten Menge (z. B. 30 Tropfen) Leinöl auf einer starken Glasplatte mit einem Spatel zu einem gleichmässigen Lack angerieben. Diese Farbmasse wird alsdann auf einer ca. 6 cm breiten, 20 cm langen Glasplatte in durchaus gleicher Schichtstärke aufgetragen und zwar so, dass ein ca. 5 cm breiter Streifen zwischen zwei gleiche Lacke von „Stamm" eingefügt ist. Wendet man nun die Glasplatte und hält sie schräg gegen das Licht, so kann man die Farbbilder auf der Rückseite hinsichtlich *Nuance* und Stärke vergleichen.

Unterschiede bezüglich der *Farbstärke* ermittelt man durch systematisches Verdünnen mit indifferenter Substanz, z. B. mit Thon und Ausbreiten der innigen Mischung auf Papier oder Einfüllen in ein kleines Schächtelchen.

1) *Berlinerblau* und *Ultramarin.*

Diese beiden Farbstoffe werden in ihren Abarten nur auf ihre Verwendbarkeit für Druckzwecke geprüft.

2) *Chromfarben.*

a) Bestimmung des Chromsäuregehaltes.

0,3 gr Substanz werden mit Salzsäure erwärmt; das abdestillierende Chlor fängt man in Jodkaliumlösung auf und bestimmt hierauf das freigemachte Jod titrimetrisch. Das Resultat der Titration wird auf Chromsäure umgerechnet.

b) Bestimmung der Beimengungen.

1 gr Substanz wird behufs Lösung von Calciumcarbonat und -sulfat mit 100 ccm verdünnter Salzsäure (1 : 20) in gelinder Wärme digeriert, worauf man die Lösung abdekantiert und durch Dekantieren auswäscht. In der Lösung bestimmt man wie üblich Calcium und Schwefelsäure. Der Rückstand wird nun mit 50 ccm neutraler Ammonacetatlösung (sp. G. 1,04) bei gewöhnlicher Temperatur behandelt, um das Bleisulfat in Lösung zu bringen. Diese Lösung dekantiert man ab und wäscht den Rückstand mit warmem Wasser aus. Lösung und Waschwässer werden eingedampft. Der Verdampfungsrückstand ist nach dem Verjagen der Ammonsalze mit etwas Schwefelsäure abzurauchen, zu glühen und als $PbSO_4$ in Rechnung zu stellen. Das übrig bleibende Gemisch kocht man während 10 Minuten mit 75 ccm 4—5%iger Kalilauge, welche das Bleichromat löst. Ungelöst bleiben Thon und Baryumsulfat.

3) *Bleiweiss.*

a) Glühverlust.

Dieser beträgt bei reiner Ware 13—16%.

b) Bleigehalt.

2—3 gr Farbstoff werden in 100—150 ccm verdünnter Salzsäure bei 40—50° gelöst. Man fällt alsdann das Blei durch metallisches Zink aus, wäscht den Metallschwamm

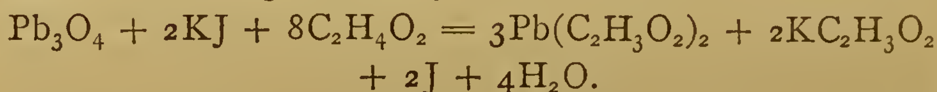
mit heissem Wasser aus und trocknet ihn im Leuchtgasstrom.

4) *Zinkweiss.*

Siehe „Zink“.

5) *Mennige.*

Der Gehalt an Pb_3O_4 wird in der Weise ermittelt, dass man 5 gr Substanz zusammen mit 12 gr Jodkalium, Essigsäure (unter 50%) und ca. 100—120 gr Natriumacetat im 500 ccm-Kolben löst und alsdann mit Wasser zur Marke auffüllt. In einem bestimmten Anteil wird das ausgeschiedene Jod titriert. Für die Berechnung dient folgende Umsetzungsgleichung:



$$Pb_3O_4 + 2KJ + 8C_2H_4O_2 = 3Pb(C_2H_3O_2)_2 + 2KC_2H_3O_2 + 2J + 4H_2O.$$

6) *Zinnober.*

Der Zinnober ist meist sehr rein und wird daher nur durch Druckproben beurteilt.

Künstliche Düngemittel.

Die für das Gedeihen der Pflanzen nötigen Nährstoffe Kalium, Stickstoff und Phosphorsäure werden den daran armen Ackerböden in Form künstlicher Düngemittel zugeführt. Für deren günstige Wirkung ist ein gewisser Grad von Löslichkeit erforderlich, damit sie sich im Boden verteilen und von der Pflanze leicht aufgenommen werden können. Dies gilt besonders von den Phosphorsäuredüngern.

Die wichtigsten künstlichen Düngemittel sind:

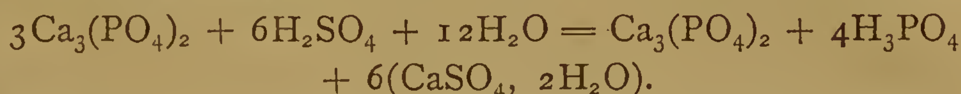
Superphosphat.

Tricalciumphosphat wird durch Mischen mit konz. Schwefelsäure in Monocalciumphosphat und Gips übergeführt. Das Gemisch dieser beiden Verbindungen wird im Handel als Superphosphat bezeichnet.

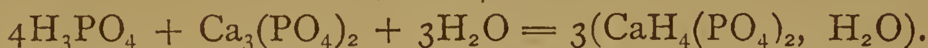
Für die Darstellung von Superphosphat wird vorwiegend Floridaphosphat verwendet, welches enthält:

75—83% $Ca_3(PO_4)_2$, 4—5% $CaCO_3$, 2—3% Al_2O_3 + Fe_2O_3, 2—5% F etc.

Dieses Rohphosphat darf höchstens 3—4% Fe_2O_3 enthalten, da ein höherer Gehalt an diesem Sesquioxyd einen Teil der aufgeschlossenen Phosphorsäure wieder in unlösliches Eisenphosphat zurückverwandeln würde. Der Aufschluss des Phosphates wird durch Mischen mit Kammersäure bewirkt. Hierbei werden auf 1 Mol. Tricalciumphosphat 2 Mol. Schwefelsäure gerechnet, damit die Reaktion in zwei Phasen verläuft:

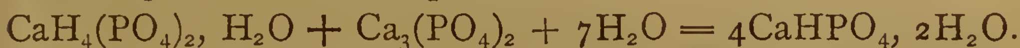


$$3Ca_3(PO_4)_2 + 6H_2SO_4 + 12H_2O = Ca_3(PO_4)_2 + 4H_3PO_4 + 6(CaSO_4, 2H_2O).$$



$$4H_3PO_4 + Ca_3(PO_4)_2 + 3H_2O = 3(CaH_4(PO_4)_2, H_2O).$$

Wäre nicht genügend Schwefelsäure vorhanden gewesen, so würde sich teilweise unlösliches Dicalciumphosphat bilden. Diese Reaktion bezeichnet man aber als ein „Zurückgehen" der Phosphate:



$$CaH_4(PO_4)_2, H_2O + Ca_3(PO_4)_2 + 7H_2O = 4CaHPO_4, 2H_2O.$$

Das Reaktionsgemisch, ein steifer Brei, wird nach ca. 12 Stunden fest, ev. in besonderen Darren getrocknet und alsdann zerkleinert.

Die Superphosphate enthalten 14—18% wasserlösliche Phosphorsäure.

Doppelsuperphosphat.

Für die Darstellung von Doppelsuperphosphat können geringwertigere Lahnphosphorite, dichte Varietäten des Apatits, verwendet werden. Diese zeigen folgende Zusammensetzung:

65—75% $Ca_3(PO_4)_2$, 4—5% $CaCO_3$, 7—8% Fe_2O_3, 4—8% Al_2O_3 + F, 5—10% Unlösliches, 3% H_2O.

Der Aufschluss wird mit überschüssiger, 20%iger Schwefelsäure vorgenommen. Nach dem Abkühlen des Reaktionsgemisches auf 35° wird der ausgeschiedene Gips abfiltriert. Letzterer dient als *Superphosphatgips* mit 1—3% Phosphorsäure als Einstreumittel. Das Filtrat, die

Phosphorsäurelösung (10%ig) wird auf 56° Bé. konzentriert und nach dem Erkalten mit Knochenkohle oder reinem Phosphorit vermengt, um Monocalciumphosphat zu erhalten. Die Phosphorsäurelösung dient auch zur Herstellung von gemischten Phosphaten, Kalium- und Ammoniumphosphat. Diese Lösung ist meist eisenfrei, da Eisenphosphate von 20%iger Schwefelsäure wenig angegriffen werden.

Doppelsuperphosphate enthalten ca. 42% (40—45%) wasserlösliche, 3—4% citratlösliche (zurückgegangene), 1—2% schwer lösliche Phosphorsäure.

Thomas-Schlacke, Phosphatmehl.

Die bei der Entphosphorung des Eisens erhaltene Schlacke, „Thomas-Schlacke", zeigt im Wesentlichen folgende Zusammensetzung:

20—24% P_2O_5, 45—48% CaO, 12% FeO, 10% Fe_2O_3, 3,5% MnO, 3% SiO_2.

Die Rohschlacke, welche 2,5—6% metallisches Eisen beigemengt enthält, wird nach dem Auslesen der grösseren Eisenstücke in Steinbrechern zerkleinert und alsdann in Kugelmühlen fein gemahlen und abgesiebt.

Das Phosphatmehl wird mit einem Gehalt von 18 oder 20% P_2O_5 sowie 90—95% Feinmehl in Handel gebracht.

Knochenmehl.

Die entleimten oder entfetteten Knochen werden feingemahlen, nachdem sie in zerkleinertem Zustande gedämpft (mit Dampf von 4 Atm.) und damit spröde gemacht wurden.

Entleimte Knochenmehle enthalten ca. 28—29% P_2O_5 und 1% N, entfettete Knochenmehle hingegen 18—23% P_2O_5 sowie 4—5% N.

Salpeter und Ammonsulfat.

Als Stickstoffdünger werden hauptsächlich Salpeter und Ammonsulfat verwendet. Ersterer dient infolge seiner schnelleren Wirkung als Dünger für Sommerfrüchte und als Kopfdünger, letzterer hingegen für Winterfrüchte; denn

das Ammoniak muss erst im Boden in Salpetersäure verwandelt sein, wenn es die Pflanze aufnehmen soll.

Salpeter enthält meist 95—96% $NaNO_3$, also 15—16% N, Ammonsulfat 21—25% N.

Kainit, Carnallit, Kaliummagnesiumsulfat und Kaliumsulfat.

Die Kalisalze werden nach dem jeweiligen Kaligehalt verkauft.

Rohsalze: Kainit 12—13%, Carnallit 9—10%, Sylvinit (Hartsalz) 12—18% Kali.

Konzentrierte Kalisalze: 20, 30, 40%iges Kalidüngesalz, 90 und 96%iges Kaliumsulfat, 50%ige schwefelsaure Kali-Magnesia, 80—85%- und 90—95%iges Chlorkalium.

Die Düngemittel werden mit einem garantierten Mindestgehalt an wirksamem Bestandteil verkauft. Jeder Mindergehalt muss vergütet werden, wenn er einen festgesetzten Betrag, die Latitude, überschreitet. Es sind normiert als Latitude für:

wasserlösliche sowie unlösliche Phosphorsäure und Kaligehalt 0,4%.

Stickstoff 0,2%.

Ein Mehrgehalt kann dafür ebenfalls bei der Bewertung in Anrechnung gesetzt werden, wenn er bei N über 0,25%, bei K_2O über 1%, bei P_2O_5 über 0,5% beträgt.

Untersuchung der Roh- und Superphosphate.

1) *Rohphosphat.*

a) Feuchtigkeit.

10 gr Phosphat werden bei 110° getrocknet.

b) Phosphorsäure.

5 gr Substanz werden mit 20 ccm Salpetersäure (1,4) und 50 ccm Schwefelsäure (1,8) eine halbe Stunde gekocht, worauf man mit Wasser auf 500 ccm verdünnt. Die Kieselsäure bleibt hierbei ungelöst; man kann also in 50 ccm

des Filtrates die Phosphorsäure nach der Molybdänmethode bestimmen.

Die Phosphorsäure kann auch nach Zusatz von 100 ccm Citratlösung (110 gr reinste Citronensäure, 400 ccm 24%iges Ammoniak im Liter enthaltend) direkt durch Magnesiamischung (25 ccm) ausgefällt und bestimmt werden. Diese Citratmethode beruht darauf, dass Citronensäure die Fällung von Eisen, Aluminium und Calcium verhindert.

c) Eisenoxyd, Thonerde und Phosphorsäure.

10 gr Rohphosphat werden mit 20 ccm Salzsäure und 100 ccm Wasser digeriert, gelöst und zur Abscheidung der Kieselsäure eingedampft. Der Rückstand wird wieder in Wasser aufgenommen und im Messkolben auf 500 ccm aufgefüllt.

50 ccm Filtrat werden in einem 200 ccm-Kolben mit überschüssiger, 20%iger Natronlauge (30 ccm) aufgekocht und während 10 Minuten warm gehalten. Hierauf lässt man die Flüssigkeit sich abkühlen und füllt zur Marke auf. 100 ccm der filtrierten Lösung neutralisiert man mit Salzsäure, fügt alsdann Ammoniak in geringem Überschuss zu und erhitzt zum Sieden. Das abgeschiedene Aluminiumphosphat ($AlPO_4$) wird zur Wägung gebracht und sein Gewicht auf Al_2O_3 umgerechnet.

In 100 ccm der Phosphatlösung wird das Eisen massanalytisch bestimmt. Die Reduktion der Eisenlösung wird in einem 250 ccm-Kolben mit Zink und Schwefelsäure vorgenommen. In 50 ccm der Lösung wird das Eisen bestimmt.

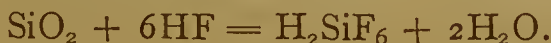
25 ccm Phosphatlösung dienen zur Bestimmung der Phosphorsäure.

d) Kohlensäure.

1—3 gr Substanz werden mit Säure zersetzt, um die Kohlensäure gewichtsanalytisch (siehe Seite 218) zu bestimmen.

e) Fluor.

Die Substanz wird mit der 15—20fachen Menge ausgeglühten Quarzpulvers und 50—60 ccm Schwefelsäuremonohydrat allmählich auf 150—155° erhitzt. Die Schwefelsäure lässt man durch einen Tropftrichter in den Zersetzungskolben fliessen. Das sich entwickelnde Fluorsilicium wird mittels eines trockenen Luftstromes durch je ein mit Chlorcalcium- bezw. Kupfervitriolbimsstein gefülltes U-rohr nach einer mit Wasser gefüllten Vorlage geleitet. Das Gas tritt unter Quecksilber aus; dem Wasser werden einige Tropfen einer Abkochung von Seifenwurzel zugesetzt, um durch eine leichte Schaumdecke etwa unzersetzt entweichendes Fluorsilicium zurückzuhalten. Nach beendigter Zersetzung (man wechsle die Vorlage und das Gaszuleitungsrohr aus) des Phosphates titriert man in der wässerigen Vorlage die Kieselfluorwasserstoffsäure mit Normalalkali:



$$SiO_2 + 6HF = H_2SiF_6 + 2H_2O.$$

Die Flusssäure, welche beim Aufschliessen der Rohphosphate entweicht, muss durch Sodalösung oder Kalkmilch absorbiert werden, da sie sonst schwere Rauchschäden verursachen würde.

2) *Superphosphate.*

a) Feuchtigkeit.

b) Wasserlösliche Phosphorsäure.

20 gr Superphosphat werden in einem Literkolben mit 800 ccm Wasser während 30 Minuten kräftig durchgeschüttelt; alsdann füllt man zur Marke auf und filtriert sofort. Die Phosphorsäure wird in 50 ccm Filtrat nach der Citratmethode bestimmt.

Bei Doppelsuperphosphaten werden 25 ccm Filtrat mit 50 ccm Wasser verdünnt und nach Zusatz von 10 ccm Salpetersäure (sp. G. 1,4) eine Stunde lang auf dem Sandbad erhitzt, um etwa vorhandene Pyrophosphorsäure in dreibasische Phosphorsäure überzuführen. Die Flüssigkeit wird alsdann mit Ammoniak übersättigt, mit Salpetersäure

wieder schwach angesäuert und zur Fällung der Phosphorsäure mit Citratlösung (50 ccm) und Magnesiamischung versetzt.

c) Citratlösliche Phosphorsäure.

5 gr Superphosphat werden in einer Reibschale zerdrückt und mit 100 ccm Petermann'scher Citratlösung in einen 250 ccm-Kolben gespült und während einer Stunde bei 40° digeriert. Alsdann füllt man auf, filtriert die Flüssigkeit und bestimmt in einem Anteil die Phosphorsäure.

Die Citratlösung ist eine Lösung von citronensaurem Ammon vom spez. Gew. 1,09, welcher pro Liter 50 ccm 10%iges Ammoniak zugesetzt werden. Die Lösung des Ammoncitrates erhält man durch Neutralisation einer Auflösung von 400 gr Citronensäure mit Ammoniak und durch Verdünnen der Flüssigkeit auf 2 Liter; ev. ist das angegebene spez. Gew. noch besonders einzustellen.

d) Gesamtphosphorsäure.

Siehe 1, b).

3) *Phosphatmehl, Thomasmehl.*

Citronensäurelösliche Phosphorsäure.

In einen Halbliterkolben trägt man 5 ccm Alkohol und 5 gr Thomasmehl ein, worauf der Kolben mit 2%-iger Citronensäurelösung bis zur Marke gefüllt wird. Der mit einem Kautschukstöpsel verschlossene Kolben wird in einen Rotierapparat (30—40 Umdrehungen pro Minute) während 30 Minuten gebracht. Man filtriert hierauf sofort und bestimmt in 50 ccm Filtrat die Phosphorsäure direkt.

Man bestimmt also bei Phosphatmehlen die citronensäure- und nicht die citratlösliche Phosphorsäure, weil deren Menge dem empirisch festgestellten Wirkungswert besser entspricht.

Der Gehalt an Gesamtphosphorsäure und Feinmehl kommt weniger in Betracht.

4) *Knochenmehl.*

Bei rohem und gedämpftem Knochenmehl wird der

Phosphorsäuregehalt wie in einem Rohphosphat festgestellt. Der Stickstoff ist nach der Kjeldahl'schen Methode zu bestimmen.

5) *Salpeter* (*Chilisalpeter*).

a) Feuchtigkeit.

5 gr Salpeter werden in einem Platintiegel bis zum beginnenden Schmelzen erhitzt.

b) Stickstoff.

0,5 gr Salpeter (10 gr in 500 ccm) werden in dem Destillierkolben eines Kjeldahl'schen Apparates (siehe S. 317) mit 120 ccm Wasser, 5 gr Zinkstaub, 5 gr Eisenpulver und 80 ccm Natronlauge von 32° Bé versetzt und nach beendigter Reduktion des Nitrates (nach 1—2 Stunden) langsam abdestilliert. Das übergehende Ammoniak wird in titrierter Säure aufgefangen.

c) Kalk, Magnesia, Chlor und Schwefelsäure.

Diese Bestandteile werden in üblicher Weise bestimmt.

6) *Schwefelsaures Ammoniak.*

Siehe Seite 311.

7) *Kalisalze.*

Siehe das gleichnamige Kapitel.

8) *Düngergemische.*

Die Düngergemische werden in ähnlicher Weise analysiert.

Kalk, Cement und Thon.

Ätzkalk wird durch Brennen von Kalkstein in Ring- oder Etagenöfen erhalten. Der verwendete Kalkstein enthält:

bis 97% $CaCO_3$, 0,5—1% $MgCO_3$, 0,5—2% Al_2O_3 + Fe_2O_3.

Es kommen auch Kalksteine mit einem Bitumengehalt von 5% vor.

Man rechnet einen Kohlenverbrauch von

16—20 kg Kohlen pro 100 kg Kalk = 175 kg Kalkstein.

Die Ausnützung der Wärme ist bei den Ringöfen besonders rationell, da die Luft und die Verbrennungsgase durch 12—20 von einander trennbare Kammern, in welchen sie fertiggebranntes und später frisches Material finden, strömen und dabei Wärme aufnehmen und abgeben. Das eigentliche Brennen des Kalksteines findet bei 700—1200° statt.

Man unterscheidet Fett- und Magerkalk, je nach dem Reinheitsgrad und dem leichteren oder schwereren Ablöschen des Kalkes.

Cement wird in seinen verschiedenen Abarten durch Brennen thonhaltiger Kalksteine erhalten.

Hydraulischen- oder *Wasserkalk* gewinnt man aus Kalksteinen mit einem Thongehalt von 10—15%.

Romancement entsteht durch Brennen von Kalksteinen mit 20—30% Thon, welche als Mergel bezeichnet werden. Da das gebrannte Material, der Romancement, sich nicht mehr ablöschen lässt, so wird es fein gemahlen. Der Romancement zeigt im Wesentlichen folgende Zusammensetzung:

55% CaO, 1—1,5% MgO, 22—25% SiO_2, 5—8% Al_2O_3, 6—8% Fe_2O_3.

Portlandcement wird durch Brennen eines künstlich hergestellten Gemisches von Kalkstein und Thon erhalten. Der Kalkstein soll möglichst arm an Magnesia sein, da letztere ein Treiben, Zerfallen des Cementes bewirkt. Die Thone sollen möglichst kieselsäurereich sein, sie enthalten z. B.:

60—70% SiO_2, 15—25% Al_2O_3, 5—12% Fe_2O_3.

Behufs Verarbeitung werden die Rohmaterialien fein gemahlen in einem bestimmten Verhältnis gemischt, mit 10% Wasser durchgeknetet, zu Ziegeln gepresst und getrocknet. Diese Steine werden in Ringöfen auf Gelbglut erhitzt, wobei sie sintern, ohne jedoch zu schmelzen. Nach beendigtem Brennen werden die Cementklinker fein gemahlen. Portlandcement enthält:

22—24% SiO_2, 8—9% Al_2O_3, 3—4% Fe_2O_3, 62—65% CaO, 0—1,5% MgO, 0—1,5% $K_2O + Na_2O$, 0,5—1% SO_3.

Das Brennen des Gemisches bewirkt eine Aufschliessung des Thones durch den Kalk. Es bilden sich stark basische Kalksilikate sowie in untergeordneter Menge Calciumaluminat und -ferrat. Freier Kalk ist in dem Portlandcement zum Unterschied von Romancement nicht vorhanden; ersterer bindet daher Wasser ohne Erwärmung.

Puzzolan- und *Schlackencement* sind besonders kieselsäurereiche, aber kalkarme Cemente, welche daher nur mit Fettkalkteig vermengt zu hydraulischem Mörtel verwendet werden können. Puzzolanerde (vulkanische Tuffe) oder Hochofenschlacken dienen zu seiner Bereitung. Puzzolancement lässt sich durch Salzsäure in 2 Teile von folgender Zusammensetzung zerlegen:

Cement: aufgeschlossener Teil:

5% SiO_2, 15% Al_2O_3, 3% Fe_2O_3, 3% CaO.

Cement: unzersetzter Teil:

48% SiO_2, 2% Al_2O_3, 0,5% Fe_2O_3, 1% CaO.

Die Wirkung der Cemente beruht darauf, dass sie unter Wasseraufnahme (12—20%) neue chemische Verbindungen bilden, welche den Mörtel, ein Gemenge derselben mit Sand und Kalk, in seiner Gesamtheit fest verkitten.

Thon. Die eigentliche Thonsubstanz ist ein wasserhaltiges Thonerdesilikat, welches in reiner Form als Kaolin bezeichnet wird. Dieses dient mit Flussmitteln, wie Feldspat und Quarz, vermischt zur Herstellung der Porzellanwaren. Meissener Porzellan besteht aus einer Mischung von 55% Thon, 22,5% Quarz, 22,5% Feldspat. Der reine Kaolin sintert hierbei nur, er schwindet ohne zu schmelzen. Die reine Thonsubstanz besteht aus:

46,3% SiO_2, 39,7% Al_2O_3, 14% H_2O; $2SiO_2$, Al_2O_3, $2H_2O$.

Die weniger reinen Varietäten von Kaolin enthalten Quarz (SiO_2) sowie Feldspat, ein kalihaltiges Thonerdesilikat mit 65% SiO_2, 20% Al_2O_3, 13% K_2O, beigemengt.

Die Gesamtanalyse des Kaolins, z. B.

58% SiO_2, 27,5% Al_2O_3, 0,5% Fe_2O_3, 1,5% CaO, 4,3% K_2O, 7,2% H_2O etc.

lässt zwar den Grad der Beimengungen erkennen, den eigentlichen Anhalt giebt aber die rationelle Analyse, d. h. die Trennung des Gemisches in seine Einzelbestandteile z. B. in 56% Thonsubstanz, 6% Quarz und 38% Feldspat.

Die minderwertigen Thone werden für die Herstellung von Ziegeln und Töpferwaren verwendet. Diese werden durch den geringen oder grösseren Eisengehalt beim Brennen gelb oder rot gefärbt. Man unterscheidet kalkreiche (Thonmergel) und kalkarme Thone von folgender Zusammensetzung:

48% SiO_2, 12—14% Al_2O_3, 5—7% Fe_2O_3, 15—1,5% CaO, 1,5% MgO, 2,5% K_2O, 1% Na_2O, 10—0,5% CO_2, 5% H_2O.

Der Thon für Chamotte zeigt ungefähr folgende Zusammensetzung:

46% SiO_2, 40% Al_2O_3, 1,3% Fe_2O_3, 0,5% CaO, 0,7% $K_2O + Na_2O$, 13,5% Glühverlust; oder

99,7% Thonsubstanz, 0,3% Quarz + Feldspat.

Dieses Material muss möglichst arm an Flussmitteln (MgO, CaO, K_2O, Na_2O) sein, so dass man für die Herstellung besonders feuerfester Steine, der Dinassteine, wesentlich Quarz verwendet. Dinassteine enthalten z. B.:

92—93% SiO_2, 4,7% Al_2O_3, 0,3—0,6% Fe_2O_3, 1,2—1,5% CaO, 0,3—0,5% MgO.

Untersuchung von Kalkstein, Mergel, Cement und Thon.

1) *Kalkstein.*

a) Feuchtigkeit.

b) Glühverlust.

Der Glühverlust von 2 gr Substanz wird festgestellt; dieser umfasst den Gehalt an Wasser, Kohlensäure und Bitumen. Die Menge der bituminösen Substanz lässt sich nach Bestimmung der Kohlensäure ermitteln.

c) Bestimmung des Gehaltes an Calciumcarbonat.

0,5 gr Substanz werden mit 100 ccm $\frac{n}{10}$ Salzsäure zersetzt und nach dem Vertreiben der Kohlensäure (Aufkochen) titrimetrisch auf Carbonatgehalt geprüft.

d) Kohlensäure.

Siehe Seite 219.

e) Kieselsäure, Thonerde und Eisenoxyd (Thon, Sand).

Einzelbestimmungen dieser 3 Bestandteile sind nur nötig, wenn der Gehalt an Gesamtsilikat mehr als 4—5% beträgt.

Die geglühte Probe von Kalkstein wird mit Salzsäure behandelt, worauf man die Kieselsäure (samt Thon und Sand) in unlöslicher Form abscheidet und in Teilen der Lösung die Summe der Sesquioxyde sowie

f) Kalk, Magnesia und ev. Schwefelsäure

bestimmt.

g) Der Gehalt stark bituminöser Kalksteine an organischer Substanz wird durch Elementaranalyse festgestellt.

2) *Ätzkalk.*

Siehe Seite 311.

3) *Mergel.*

Feuchtigkeit, Glühverlust, Kalk, Magnesia, Unlösliches werden wie bei Kalkstein ermittelt. Der in Salzsäure unlösliche Anteil von 10—50 gr Probe wird mit Sodalösung gekocht, um die in Alkalien lösliche Kieselsäure festzustellen.

Der hierbei bleibende Rückstand wird mit Natriumkaliumcarbonat behufs vollständiger Analyse aufgeschlossen oder nach dem Behandeln mit Schwefelsäure in seine Bestandteile, Thon und Sand getrennt. (Siehe Thon.)

4) *Cement.*

a) Gesamtanalyse.

1 gr Cement wird mit Wasser angerührt und hierauf mit konz. Salzsäure in der Wärme digeriert, wobei dieser vollständig zersetzt wird. Man dampft alsdann ein, erhitzt den Rückstand 1 Stunde lang auf 130—140°, befeuchtet ihn mit Salzsäure und nimmt nun in Wasser auf. Die abgeschiedene Kieselsäure wird abfiltriert und bestimmt. Man prüft dieselbe auf einen ev. Gehalt an Basen durch Abrauchen mit Flusssäure. Ein bestimmter Teil der Lösung wird mit Salpetersäure oxydiert, worauf man Eisen und Aluminium mit Ammoniak als Hydroxyde (bei genauen Analysen ist zweimal zu fällen) und Calcium als Oxalat fällt. Man dampft alsdann das zuletzt erhaltene Filtrat ein, vertreibt die Ammonsalze und nimmt den Rückstand in Wasser, ev. in verdünnter Salzsäure auf. War der Rückstand eisen- oder calciumhaltig, so scheidet man diese Beimengungen ab und fällt alsdann Magnesium durch Natriumphosphat aus.

Der Gehalt an Eisen wird in einem besonderen Teil nach vorheriger Reduktion des dreiwertigen Eisens oxydimetrisch bestimmt.

Für die Bestimmung des Gesamtalkalis glüht man 10 gr Cement vor dem Gebläse und zieht die geglühte Substanz alsdann mit Wasser aus. Der in Lösung gegangene Kalk wird durch Kohlensäure ausgefällt und zusammen mit dem Ungelösten abfiltriert. Die Lösung wird nach dem Ansäuern mit Salzsäure zur Trockne verdampft. Den Rückstand nimmt man in Wasser auf und fällt sonstige Metalle mit Ammoniumcarbonat. Die Lösung dient hiernach für die Bestimmung der Alkalichloride.

Für besonders genaue Einzelbestimmungen der Alkalien schliesst man den Cement mit Flusssäure auf.

Es ist noch zu berücksichtigen, dass Cemente oft bis zu 2°/₀ Gips enthalten, ev. auch etwas Wasser.

b) Magnesiabestimmung.

2 gr Cement werden in einer Porzellanschale mit Salzsäure zersetzt und hierauf mit Wasser verdünnt. Man fällt aus dieser Flüssigkeit in der Siedehitze Thonerde, Eisenoxyd und Kalk durch Zusatz von Ammoniak und Ammonoxalat. Hierauf verdünnt man die Flüssigkeit im Literkolben und bestimmt in einem gemessenen Anteil klarer Lösung die Magnesia.

c) Berechnung des hydraulischen Moduls.

Der hydraulische Modul ist das Verhältnis von Kalk zu den sauren Bestandteilen SiO_2, Al_2O_3, Fe_2O_3:

$$\text{Hydraulischer Modul} = \frac{CaO}{SiO_2 + Al_2O_3 + Fe_2O_3}.$$

Sein Wert liege zwischen 1,7 und 2,2; für natürliche Portlandcemente gilt als Grenzwert 2,4.

d) Prüfung des Cements hinsichtlich seiner physikalischen Eigenschaften.

Der Cement wird hinsichtlich des Wertes wesentlich auf Grund seiner physikalischen Eigenschaften beurteilt. Man prüft ihn auf:

1) Zugfestigkeit, indem man 1 T. Cement mit 3 T. Normal-Quarzsand und $^1/_{10}$ Wasser zu einem Brei anrührt, diesen in geeignete Formen presst und nach dem Erhärten der betreffenden Bestimmung unterwirft.

2) Druckfestigkeit durch Belasten würfelförmiger Probestücke.

3) Volumbeständigkeit, indem man die erhärtete Masse erst einen Tag an der Luft und 27 Tage unter Wasser liegen lässt. Die Probe soll keine Verkrümmungen oder Risse zeigen.

4) Bindezeit. Man rührt den Cement mit 27—30°/₀

Wasser auf einer Glasplatte zu einem Brei an und bestimmt die Zeit, welche zur Erhärtung nötig ist. Die Masse muss alsdann dem Drucke des Fingernagels oder der Normalnadel widerstehen.

5) Feinmehlgehalt.

5) *Thon.*

a) Feuchtigkeit.

b) Glühverlust.

1—2 gr getrockneter Substanz werden zuerst schwach, dann stärker erhitzt und zuletzt vor dem Gebläse geglüht.

c) Gesamtanalyse.

1 gr der bei 110° getrockneten Substanz wird mit der 2—3 fachen Menge Natriumkaliumcarbonat im Platintiegel allmählich erhitzt und zuletzt vor dem Gebläse geschmolzen. Nach ca. 10 Minuten ist der Aufschluss beendet. Man schreckt den Tiegel mit kaltem Wasser ab und löst die Schmelze in Wasser. War der Aufschluss vollständig, blieben also keine unaufgeschlossenen Anteile zurück, so säuert man mit Salzsäure an, dampft ein und erhitzt den Rückstand in einem Luftbad bis auf 150° während 2 Stunden. Den Rückstand übergiesst man hierauf mit ca. 100 ccm Salzsäure und lässt das Gemisch 2 Stunden lang stehen, worauf man die Flüssigkeit aufkocht und in einen 500 ccm-Kolben abfiltriert. Die gut ausgewaschene Kieselsäure wird getrocknet, geglüht, gewogen und mit Flusssäure auf etwaigen Rückstand geprüft. Beimengungen unter 0,5% rechnet man als $Al_2O_3 + Fe_2O_3$ an, grössere Mengen sind zu analysieren. Die Lösung der Metalle (Al, Fe, Ca, Mg) wird in üblicher Weise analysiert.

Für die Bestimmung der Alkalien digeriert man 3—5 gr Substanz mit ca. 5 ccm konz. Schwefelsäure und 20 ccm Flusssäure und verdampft alsdann die überschüssigen Säuren. Den Rückstand löst man in Salzsäure, um alsdann die Lösung mit Ammoniak und Ammoniumoxalat zu fällen. Das Gemisch wird in einem Messkolben auf 1000 ccm gebracht. 500 ccm

klare Lösung werden eingedampft. Den Rückstand glüht man zur Vertreibung der Ammonsalze und nimmt ihn dann mit Wasser auf, setzt aufgeschlämmtes Quecksilberoxyd hinzu und verdampft zur Trockne. Dieser Rückstand wird wiederum geglüht und hierauf mit Wasser aufgenommen. Der Magnesia-Niederschlag wird abfiltriert, die Lösung für die Bestimmung der Alkalien verwendet.

Kohlensäure bestimmt man in einer kleineren Probe; Schwefelsäure durch Auskochen von 100 gr Substanz und Fällen des Filtrates oder eines Teiles mit Baryumlösung.

d) Rationelle Analyse.

Die Trennung der Thonsubstanz von Quarz und Feldspat wird durch konz. Schwefelsäure bewirkt, welche nur erstere zersetzt.

3—5 gr der getrockneten (aber nicht geglühten) Substanz werden in einer Platinschale mit 100 ccm Wasser und 50 ccm konz. Schwefelsäure digeriert. Man bedeckt alsdann die Schale mit einem Uhrglas, konzentriert und erhitzt solange, bis die Schwefelsäure abzurauchen beginnt. Nach dem Erkalten verdünnt man den Inhalt der Schale vorsichtig mit Wasser und setzt ca. 100 ccm chlorfreie Salzsäure hinzu. Man kocht die Flüssigkeit auf und dekantiert dann die Säure ab. Der Rückstand wird jetzt mit konzentrierter Natronlauge ausgekocht, welche ebenfalls abzudekantieren ist. Man wäscht dann in gleicher Weise noch mit Salzsäure und Natronlauge und nochmals mit Säure. Der so von Thon befreite Rückstand wird abfiltriert und gewogen. Sein Gewicht giebt indirekt die vorhandene Menge an Thonsubstanz.

Der Rückstand von Feldspat und Quarz wird mit Flusssäure sowie etwas Schwefelsäure abgeraucht und dann in Salzsäure aufgenommen. Aus dieser Lösung fällt man Thonerde in der Siedehitze aus und bestimmt deren Menge. Diese Zahl mit 5,41 multipliziert giebt das Gewicht des

Feldspates: K_2O, Al_2O_3, $6SiO_2$. Als Quarz (SiO_2) ist die Differenz mit dem Gesamtgewicht anzusetzen.

e) Schlämmanalyse.

Der Sandgehalt eines Thones wird durch Abschlämmen der Thonsubstanz bestimmt. Zu diesem Zwecke übergiesst man 50 gr des getrockneten und nur grob zerstossenen Thones in einer geräumigen Porzellanschale mit Wasser und vorher Salzsäure (3 : 1). Das Gemisch wird 3 Stunden lang gekocht, worauf man die Säure abgiesst und den Rückstand abschlämmt, indem man Wasser in mässigem Strahle zufliessen lässt und den Rückstand mit den Fingern verreibt und den Thonschlamm mit dem Wasser wegnimmt. Der zurückbleibende, klare Sand wird getrocknet, gewogen und alsdann zur Feststellung der Korngrösse abgesiebt. Man unterscheidet:

Schluff:	Korngrösse	bis	0,03	mm
Staubsand:	„	„	0,04	„
Feinsand:	„	„	0,2	„
Grobsand:	„	über	0,2	„

Für das Abschlämmen der Thone sind auch Apparate konstruiert worden, so z. B. von Schulz und von Schöne.

Die Verwendbarkeit und die Art der Verarbeitung des Thones richtet sich wesentlich nach dem Sandgehalt, so bildet z. B. der Sand bei der Herstellung von Cement nur totes Material, da er bei dem Sinterprozess nicht aufgeschlossen wird.

f) Pyrometrische Prüfung.

Der Thon wird bezüglich seines Verhaltens bei höheren Temperaturen durch pyrometrische Messungen geprüft. Man setzt zu diesem Zwecke die Thonproben im Deville'schen Gebläseofen starken Hitzegraden aus, welche durch die Schmelztemperaturen von Seger's Probekegeln (Porzellanglasuren mit steigendem Gehalt an Thonerde und Kieselsäure) gemessen werden. Es wird das Schwindungsverhältnis, die Färbung, die Feuerbeständigkeit und das Fehlen oder

Auftreten von Flecken bei dem gebrannten Probestück festgestellt.

Rohmaterialien und Erzeugnisse der Zuckerindustrie.

Die Zuckerrübe mit einem Zuckergehalt von 14—17% dient für die Gewinnung dieses wichtigen Kohlehydrates. Behufs Verarbeitung werden die Rüben in feine Streifen (Schnitzel) zerschnitten und alsdann in einer Reihe von grossen, eisernen Behältern, den Diffuseuren, systematisch in kontinuierlichem Betriebe mit Wasser von 60° ausgelaugt. Die so erhaltene Zuckerlösung, der Dünnsaft (120—150 l pro 100 kg Rüben) wird mit Kalkmilch (2—3% CaO pro Rübengewicht) versetzt, um die als „Nichtzucker" bezeichneten Beimengungen, z. B. organische Säuren, stickstoffhaltige Substanzen, Farbstoffe etc. abzuscheiden. Der Überschuss des Kalkes bleibt als Calciumsaccharat in Lösung und wird durch Einleiten von Kohlensäure als Carbonat gefällt. Diese Saturation wird bei 85—90° ausgeführt. Die für die „Saturationsscheidung" nötigen Mengen an Ätzkalk und Kohlensäure werden durch Brennen von Kalkstein gewonnen. Die gereinigte Zuckerlösung wird von dem Niederschlag (Schlamm) abfiltriert, worauf man das Filtrat nochmals in gleicher Weise, nur mit weniger Kalk behandelt, ev. durch Zuleiten von schwefliger Säure eine vollständige Entfärbung bewirkt. Der klare Saft soll nach beendigter Saturation nicht mehr als 0,06—0,08% Kalk (Alkalität) enthalten. Es wird alsdann auf Dicksaft (50%ige Zuckerlösung) eingedampft und hierauf in Vakuum-Verdampfapparaten auf Füllmasse (mit 90—94% Trockensubstanz) verkocht. Die Füllmasse mischt (maischt) man mit reiner Zuckerlösung, um sirupartige Beimengungen durch Lösen und Ausschleudern in Centrifugen von dem Rohzucker (I. Produkt) abzutrennen. Die Abfalllaugen werden wiederum eingedampft und ebenso wie Füllmasse gereinigt. Der hierbei gewonnene Zucker wird als II. Produkt

bezeichnet. Als Endprodukte der Aufarbeitung erhält man ein III. Produkt und einen Sirup, die Melasse, welcher nicht mehr zur Krystallisation gebracht werden kann.

Die Reinigung der verschiedenen Rohzuckerarten, die Zuckerraffination besteht in einem systematischen Waschen und Verdrängen des Sirups mit reinen Zuckerlösungen (Decken). Der hierbei erhaltene Konsumzucker, „die weisse Ware", wird in den Handel gebracht als:

1) Melis, ein Haufwerk von dicht verwachsenen Krystallen. (Hut-, Brot-, Pilé-, Würfel- oder Plattenzucker.)

2) Farin, feingemahlener Zucker.

3) Krystallzucker (Granulated), lose, ausgebildete Krystalle.

4) Kandiszucker, grosse Krystalle.

Die Melasse wird in besonderen Melasse-Entzuckerungsfabriken auf Konsumware oder in Brennereien auf Spiritus verarbeitet.

Die Zusammensetzung der verschiedenen Produkte ist z. B. folgende:

Bezeichnung	Zucker	Wasser	Asche	Organischer Nichtzucker
Füllmasse	86,2%	6,0%	3,6%	4,2%
I. Produkt	96,4%	1,5%	1,0%	1,1%
II. „	92,2%	2,8%	2,8%	2,2%
III. „	92,4%	2,0%	2,9%	2,7%
Melasse	48,2%	22,8%	12,0%	17%
Konsumzucker	bis 99,9%			

Rohzucker wird nach einem empirischen Raffinationswert, dem Rendement, gehandelt. Das Rendement giebt an, wieviel Prozente raffinierten Zuckers aus Rohzucker zu gewinnen sind. Es wird berechnet, indem man von dem Zuckergehalte die fünffache Aschenmenge abzieht.

A. Untersuchung von Rüben, Rübensaft (Dünnsaft) und Füllmasse.

1) *Rüben.*

Die Durchschnittsprobe wird in der Weise genommen, dass man eine kleinere Anzahl von Rüben auf einer Rübenschleifmaschine oder in einer Quetschmühle zu einem äusserst feinen, geschliffenen Brei verarbeitet oder bei grösseren Sendungen aus mindestens 30 Rüben Ausschnitte der Länge nach entnimmt und diese zerkleinert. Der Brei ist verschlossen aufzubewahren und vor Entnahme der Einzelmuster sorgfältig durchzumischen.

a) Bestimmung des Zuckergehaltes mittels alkoholischer Extraktion.

26,048 gr Rübenbrei dienen als „Normalgewicht" für die Zuckerbestimmung; denn löst man eine gleiche Menge Zucker zu 100 ccm auf, so dreht die Lösung bei 200 mm Rohrlänge und einer Temperatur von 17,5° C die Polarisationsebene um 100°. Für Rübenbrei sind also Ablenkungswinkel und Prozentgehalt identisch.

Die abgewogene Probe des Rübenbreies wird mit 3 ccm Bleiessig versetzt. (Den Bleiessig bereite man durch Verreiben von 3 T. Bleiacetat und 1 T. Bleiglätte und Schmelzen des Gemisches auf dem Wasserbade mit 0,5 T. Wasser. Ist die Mischung rötlichweiss geworden, so nimmt man sie in weiteren 9,5 T. Wasser auf und filtriert die Flüssigkeit.) Alsdann trägt man das Gemisch in den Glascylinder eines Soxhlet'schen Heberextraktionsapparates ein, spült mit Alkohol nach und giebt noch etwas von dem Extraktionsmittel hinzu, damit die Flüssigkeit bis nahe an den höchsten Punkt der Heberkrümmung steht. Man verbindet den Extraktionsapparat mit einem Rückflusskühler und einem 100 ccm-Messkolben, in welchen man 75 ccm Alkohol (90%ig) giebt. Letzterer wird während 2 Stunden

auf dem Wasserbad im Sieden erhalten. Die aufsteigenden Dämpfe kondensieren sich in dem Glascylinder und zusammen mit dem Rückfluss erhöht sich das Niveau der Flüssigkeit, bis der Heber in Thätigkeit tritt und die Lösung in den Messkolben abfliessen lässt, worauf das Spiel von neuem beginnt. Die Extraktion ist beendet, wenn in einer Probe der Flüssigkeit Zucker mit der α-Naphtolreaktion nicht mehr nachzuweisen ist. Man verdünnt zu diesem Zwecke einige Tropfen mit Wasser auf 2 ccm, setzt 2 Tropfen 20%iger alkoholischer α-Naphtollösung zu, schüttelt gut durch und unterschichtet mit 10 ccm reiner konz. Schwefelsäure. Es darf hierbei kein violetter Farbenring auftreten. War die Extraktion beendet, so lässt man erkalten und füllt dann die Lösung im Messkolben mit 90%igem Alkohol bis zur Marke auf. Nach gutem Durchmischen polarisiert man im 200 mm-Rohr.

b) Bestimmung des Zuckergehaltes mittels wässeriger Digestion.

Das halbe Normalgewicht an Rübenbrei wird in einen 100 ccm-Kolben nebst 2—2,5 ccm Bleiessig eingetragen. Man spült hierauf mit 90° heissem Wasser das Tarierglas aus und füllt damit auch den Kolben bis zur Marke. Die Mischung wird gut durchgeschüttelt und 1/2 Stunde ruhig stehen gelassen. Dann kühlt man ab, füllt die Flüssigkeit zur Marke auf, schüttelt, filtriert und polarisiert. Der verdoppelte Polarisationsbefund, mit 0,994 multipliziert, ergiebt den Prozentgehalt an Zucker.

Für die *Polarisation* der Zuckerlösungen dienen der Saccharimeter von Soleil-Ventzke-Scheibler und der Halbschattenapparat mit Keilkompensation und Ventzke'scher Skala in der Ausführung von F. Schmidt und Haensch.

Bei den Saccharimetern wird die Drehung des Zuckers durch entsprechende Dicken von Quarzkeilen aufgehoben und gemessen. Als Nullstellung dient eine blassblauviolette Färbung der Quarzkeile; jede Änderung der Pola-

risationsebene bedingt einen Farbenumschlag nach Blau oder Rot.

Das Gesichtsfeld der Halbschattenapparate ist zur Hälfte von einer aus Quarz oder Glimmer hergestellten Krystallplatte bedeckt. Bei Nullpunktstellung müssen beide Hälften gleich hell erscheinen, alsdann ist die Verschiebung der Polarisationsebene, welche die Krystallplatte infolge Doppelbrechung bewirkt, ausgeglichen.

Für die Polarisation der Zuckerlösungen wird hauptsächlich der Halbschattenapparat verwendet. Als Lichtquelle dient das einfarbige Licht einer Natriumflamme oder das Licht eines Auer-Brenners. In letzterem Falle wird als Lichtfilter[1]) eine 3 cm dicke Schicht einer gesättigten Kaliumbichromatlösung vorgeschaltet, welche bei grösseren Drehungen auch zur Reinigung des Natriumlichtes nötig ist. Die Lage und Stärke des Lichtes darf während des Versuches nicht geändert werden; das Licht selbst sei nicht zu grell.

Die Einstellung auf den *Nullpunkt* wird durch Drehen der Mikrometerschraube oder des Hebels am analysierenden Nicol bewirkt. Erscheinen die beiden Gesichtshälften gleich beschattet, so liest man die Stellung des Nicols an der Kreisteilung des Apparates ab. Der Nullpunkt des Nonius zeigt die ganzen Grade an, die Teilung des Nonius ermöglicht die Bruchteile festzustellen. Die Beobachtung wird ausgeführt bei Zwischenschaltung der mit Wasser gefüllten 200 mm Röhre. Das Bild sei mit dem Ocular scharf eingestellt. Ergiebt sich nun, dass der Nullpunkt des Nonius nicht mit demjenigen der Kreisteilung zusammenfällt, so ist die Abweichung entsprechend in Rechnung zu stellen. Als massgebenden Wert wird man das Mittel aus 4—5 Einstellungen wählen. Der Nullpunkt ist vor jeder Serie von Polarisationen neu einzustellen.

---

[1]) Lippich's Natriumlichtfilter Z. f. Instrumk. 12. 333, 1892.

Der *Hundertpunkt* wird geprüft durch Zwischenschalten einer Zuckerlösung, welche in 100 ccm 26,048 gr chemisch reinen Zucker enthält. Das 200 mm-Rohr ist vor dem Einfüllen der Lösung sorgfältig zu reinigen und zu trocknen. Man füllt es hierauf mit der Flüssigkeit an, bis sie die obere Öffnung gerade überragt, und schiebt nun das Deckgläschen in wagerechter Richtung über letztere hinweg. Nach dem Aufschrauben der Verschlusskapsel darf man nun beim Hin- und Herbewegen der Röhre keine eingeschlossenen Luftblasen wahrnehmen. Die Zuckerlösung von der angegebenen Konzentration muss genau 100 polarisieren, wenn der Nullpunkt richtig war. Für die Kontrolle der Skala kann auch ein Quarzkeil verwendet werden.

Die Prüfung der 200 mm-Röhren, in welche die zu untersuchende Lösung zwischen planparallelen Platten, den Deckgläschen, eingeschlossen wird, nimmt man in folgender Weise vor: Man schiebt einen runden, genau 200 mm langen Messingstab in das an einem Ende verschlossene Rohr ein. Wird nun das andere Deckglas darüber geschoben, so darf es weder anstossen noch darf man, wenn es festgeschraubt ist, ein Klappern beim Bewegen der Röhre vernehmen. Die Deckgläschen dürfen nicht zu fest aufgepresst werden, da sie sonst optisch aktiv würden. War dies eingetreten, so muss man nach dem Lockern der Schrauben noch ca. 10 Minuten warten, ehe die Polarisation ausgeführt werden kann. Die Deckgläschen selbst prüft man auf planparallelen Schliff, indem man sie, zwischen den Fingerspitzen haltend, rasch hin- und herbewegt und einen festen Punkt fixiert. Planparallele Deckgläschen bewirken hierbei keine scheinbare Bewegung des Punktes.

Sind die Lösungen trotz Klären und Filtrieren in einer 200 mm-Schicht nicht durchsichtig genug, so verwendet man für die Polarisation ein 100 mm-Rohr. In diesem Falle sind die gefundenen Werte mit 2 zu multiplizieren, um den Prozentgehalt der Zuckerlösung zu erhalten.

Die *Lösungen*, welche zur Untersuchung gelangen, müssen klar und möglichst wenig gefärbt sein. Trübe Flüssigkeiten müssen daher erst filtriert werden. Man giesst zu diesem Zwecke die gesamte Flüssigkeit (100 ccm) auf das trockene Filter eines genügend grossen Trichters und trennt die ersten Anteile des Filtrates ab, da sie infolge Adsorption zuckerärmer sein können. Die klare Lösung wird, wie oben angegeben, in die 200 mm-Röhre eingefüllt. Dunkel gefärbte Flüssigkeiten sind vorher durch Zusatz von Bleiessig zu klären. Es darf von diesem kein Überschuss angewendet werden; ein Tropfen Reagens soll daher noch einen deutlichen Niederschlag bewirken. Ein etwaiger Überschuss ist mit Alaunlösung oder Natriumphosphatlösung zu entfernen. Die zum Messstrich aufgefüllte Flüssigkeit muss ein klares und helles Filtrat liefern.

Die zu untersuchenden Zuckerlösungen werden in der angegebenen Weise polarisiert. Wurde das Normalgewicht 26,048 gr als Einwage benutzt, so kann das Resultat, der Zuckergehalt, direkt abgelesen werden. Bei Verwendung beliebiger Mengen (z. B. 25 ccm Rübenbrei, -saft etc.) gilt für die *Berechnung* des Resultates folgende Formel:

$P = \frac{0{,}26048 . D}{s}$; hierbei ist D die beobachtete Drehung und s das spez. Gew. der Lösung.

Die *Polarisationsmethode* kann nur für die Bestimmung von Zuckerlösungen mit weniger als 2 % Invertzuckergehalt direkt benutzt werden, da sonst die Polarisation wesentlich zu niedrige Werte ergeben würde. Es hebt 1 T. Invertzucker die Wirkung von 0,34 T. Rohrzucker auf. Man muss also den gewichtsanalytisch gefundenen Invertzuckergehalt mit 0,34 multiplizieren und diesen Betrag dem ursprünglichen Polarisationswert hinzufügen. Diese Korrektur ist aber in der Praxis nicht üblich; man giebt einfach die „Polarisation" und den „Polarisationszucker" an.

2) *Rübensaft* (Dünnsaft).

a) Bestimmung des spezifischen Gewichts.

Der Zuckergehalt reiner Lösungen kann nach Bestimmung der spezifischen Gewichte aus empirisch festgestellten Tabellen [1]) entnommen werden. Enthalten die Lösungen auch Nichtzuckerstoffe, so werden diese ebenfalls die Dichtigkeit der Lösung und das Resultat beeinflussen. An Stelle der „wirklichen" Trockensubstanz (Zucker) erhält man dann die „scheinbare".

Die Bestimmung des spez. Gewichtes kann mit Aräometern, Pyknometern oder der hydrostatischen Wage ausgeführt werden.

Die *Aräometer* tragen eine Skala mit Angabe der spezifischen Gewichte oder mit den auf eine Normaltemperatur (17,5°) bezogenen Gewichtsprozenten der Lösung an Zucker. In letzterem Falle werden sie als Saccharimeter und die Ablesungen als „Grade Balling" oder „Grade Brix" bezeichnet. Die Korrektionen bezüglich der Temperatur sind Tabellen zu entnehmen oder finden sich bereits auf dem Aräometer vermerkt.



Fig. 14.

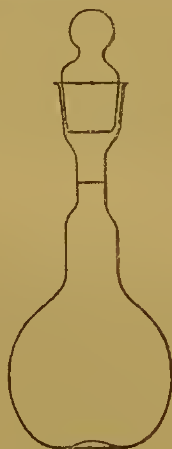


Fig. 15.

Die *Pyknometer* (Fig. 14) erlauben eine äusserst genaue Bestimmung der einschlägigen Werte. In ihnen werden gleich grosse Volumina luftfreier (evakuieren!) Lösung und Wasser gewogen. Das Gewicht des Wasservolumens wird als Wasserwert bezeichnet. Der Quotient aus dem Gewicht der Lösung (a) und dem Wasserwert (b) ist das gesuchte

$$\text{spez. Gew.} = \frac{a}{b}.$$

An Stelle der Pyknometer können auch 50 ccm-Kölbchen (Fig. 15) dienen. Die Temperatur der Lösung sei 17,5°.

[1]) Siehe Anhang.

Die *hydrostatische Wage* von Mohr-Reimann ermöglicht ebenfalls, ein bestimmtes Flüssigkeitsvolumen abzuwägen, indem ein Schwimmkörper von genau 1 ccm oder 10 ccm, an einem Wagebalken hängend, in die zu untersuchende Flüssigkeit eingetaucht wird. Der Gewichtsverlust des untergetauchten Körpers entspricht dem Gewichte des gleich grossen Flüssigkeitsvolumens und giebt also auch direkt deren spezifisches Gewicht an. Man bestimmt diesen durch Auflegen von Gewichten auf die Wagschale, welche den Schwimmkörper trägt; denn diese Seite der Wage bedingte infolge des Auftriebes der Flüssigkeit die Störung des vorher in Luft bestehenden Gleichgewichtes.

b) Bestimmung des Zuckergehaltes

1) nach Gewichtsprozenten.

26,048 gr Saft werden in einem Messkolben zusammen mit der gerade nötigen Menge Bleiessig auf 100 ccm verdünnt. Die gut durchgemischte Flüssigkeit wird filtriert und polarisiert.

2) nach Volumprozenten.

100 ccm Saft werden in einem Messkolben, welcher noch eine Marke für einen Inhalt von 110 ccm trägt, mit 10 ccm Bleiessig versetzt und nach dem Durchmischen wie üblich polarisiert. Der um $^1/_{10}$ vergrösserte Wert, mit 0,26048 multipliziert, giebt die Volumprozente an. Die Gewichtsprozente erhält man durch Division mit dem spezifischen Gewicht.

c) Berechnung des Reinheitskoefficienten.

Der Reinheitskoefficient ist der prozentische Zuckergehalt der Trockensubstanz. Man berechnet den scheinbaren Koefficienten nach der Formel:

$$Q = \frac{100 \,.\, \text{gefundene Polarisation}}{\text{Anzahl der Brix-Grade}}.$$

Für die Berechnung des wirklichen Koefficienten ist die Trockensubstanz gewichtsanalytisch zu bestimmen.

d) Bestimmung der Alkalinität.

10 ccm Saft werden bei Gegenwart von Phenolphtalein mit $\frac{n}{2,8}$ Salzsäure titriert.

1 ccm $\frac{n}{2,8}$ HCl entspricht = 0,01 gr CaO.

Die Alkalinität wird in zehntel Volumprozenten Ätzkalk angegeben.

3) *Füllmasse.*

a) Bestimmung der Trockensubstanz.

5—10 gr Füllmasse werden mit ca. 25 gr reinem, ausgeglühtem Sand gemischt und dann bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

b) Bestimmung des Zuckergehaltes.

Das Normalgewicht wird zu 100 ccm gelöst und polarisiert.

c) Alkalinität.

d) Invertzucker- und Aschengehalt. (Siehe Rohrzucker.)

B. Untersuchung von Rohzucker, Raffinade und Melasse.

1) Bestimmung des Zuckergehaltes.

a) Die Polarisationsmethode.

b) Die optische Inversionsmethode.

Diese Inversionsmethode ermöglicht es, den wahren Rohrzuckergehalt bei Gegenwart von Invertzucker oder Raffinose zu bestimmen und zwar durch Bestimmung der Polarisation der ursprünglichen und der invertierten Zuckerlösung.

13,024 gr Substanz werden in 75 ccm Wasser gelöst und in einem 100 ccm-Kolben mit 5 ccm Salzsäure vom sp. Gew. 1,188 (= 2,26 gr HCl) binnen 2—3 Minuten auf 69° angewärmt und unter Umschwenken noch genau 5 Minuten auf dieser Temperatur in einem auf 72—73° warmen Wasserbade erhalten. Dann kühlt man sofort auf 20° ab, spült das Thermometer ab und füllt zur Marke

auf. Sind die Lösungen für die Polarisation zu dunkel, so entfärbt man sie durch 1—2 gr mit Salzsäure völlig extrahierter und geglühter Knochenkohle.[1]) Nach gutem Durchschütteln filtriert und polarisiert man die Lösung. Das Polarisationsrohr sei mit einem Wassermantel umgeben und genau auf 20° erwärmt. Sobald das in $^1/_{10}$ Grad geteilte Thermometer Temperaturkonstanz zeigt, wird polarisiert.

Der wahre Rohrzuckergehalt berechnet sich nach folgender Formel:

$$Rz. = \frac{100 \cdot S}{142,66 - \frac{t}{2}}.$$

S ist die Summe der Polarisationen von ursprünglicher und invertierter Zuckerlösung; t bedeutet die Temperatur bei der Inversionspolarisation, $142,66 - \frac{t}{2}$ die Drehungsabnahme für reine Saccharose, welche vor der Inversion 100° rechts drehte.

c) Die gewichtsanalytische Kupfermethode.

13,024 gr Substanz werden in der angegebenen Weise invertiert. 50 ccm der filtrierten Invertzuckerlösung werden zu einem Liter verdünnt. Von dieser Lösung giebt man 25 ccm (= 0,1628 gr Substanz) in einen Erlenmeyer-Kolben und neutralisiert mit 25 ccm Sodalösung (1,7 gr Soda im Liter enthaltend). Diese Flüssigkeit wird nach dem Zusatz von 50 ccm Fehling'scher Lösung möglichst rasch zum Kochen erhitzt. Nach dem Aufkochen erhält man bei kleinerer Flamme während 2 Minuten im Sieden. Alsdann verdünnt man sofort mit 100 ccm kaltem, luftfreiem Wasser und filtriert durch ein Soxhlet'sches Asbestfilter[2]) ab. Der

---

[1]) Entfärbungskohle von Flemming in Kalk a. Rh.

[2]) Das Soxhlet'sche Filterrohr ist ein 12—15 cm langes, 2 cm weites Rohr aus schwer schmelzbarem Glas, welches an einer Stelle zur Aufnahme des Asbestfilters verengt ist. Letzteres ruht auf einem

Niederschlag wird zuerst mit 300—400 ccm siedenden Wassers und dann mit 20 ccm Alkohol gewaschen. Das Filterrohr wird nach dem Trocknen unter Luftzutritt an der Stelle, wo sich das Kupferoxydul befindet, schwach geglüht, um etwaige organische Kupferverbindungen zu zerstören. Hierauf reduziert man das Kupferoxyd durch Glühen im Wasserstoffstrom und bestimmt die Menge des metallischen Kupfers aus der Differenz der Wägungen.

Der Kupferoxydul-Niederschlag kann ebenfalls auf mit Flusssäure gewaschenen Papierfiltern abfiltriert und im Rose'schen Tiegel reduziert werden.

Die Werte für Rohrzucker, welche den gefundenen Kupfermengen entsprechen, sind der Tabelle des Anhanges zu entnehmen.

d) Die massanalytische Kupfermethode.

Die invertierte Rohrzuckerlösung wird mit Fehling'scher Lösung titriert, wie dies bei der Titerstellung der Lösung (siehe Seite 296) beschrieben ist. Man kann aber auch durch systematische Einzelproben die für die Reduktion von 50 ccm Fehling'scher Lösung nötige Menge Zuckerlösung bis auf eine Differenz von 0,1 ccm einengen und damit bestimmen. Die Proben werden mit einem im Voraus gewählten Volumen Zuckerlösung versetzt, aufgekocht, 2 Minuten lang im Sieden erhalten und dann durch ein Filter dekantiert. Das mit Essigsäure angesäuerte Filtrat prüft man mit Ferrocyankalium auf Kupfer.

50 ccm Fehling'scher Lösung entsprechen { 0,2347 gr Rohrzucker, 0,2470 gr Invertzucker.

Bei sämtlichen Zuckerbestimmungen sind die angegebenen Bedingungen genau einzuhalten.

2) Bestimmung des Gehaltes an Invertzucker.

Platinconus und ist vorher mit Fehling'scher Lösung und mit Salpetersäure zu waschen.

Man bestimmt durch Vorversuche den angenäherten Gehalt an Invertzucker, nämlich ob er mehr oder weniger als 1% der Gesamtzuckermenge beträgt.

a) Rohrzucker mit 0,05—1% Invertzucker.

25 gr Substanz werden mit Bleiessig und Wasser zu 100 ccm gelöst. 60 ccm des Filtrates versetzt man zur Fällung des Bleies mit Soda und füllt dann auf 75 ccm auf. Die Flüssigkeit wird filtriert und 50 ccm = 10 gr Substanz zur gewichtsanalytischen Kupferbestimmung verwendet.

b) Rohzucker mit mehr als 1% Invertzucker.

Die Verdünnung der Lösung ist so vorzunehmen, dass 50 ccm 100—200 mg Invertzucker enthalten, also 200—400 mg Kupfer liefern.

Bei der Berechnung des Resultates ist Folgendes zu berücksichtigen:

Die Menge des Invertzuckers entspricht annähernd der Hälfte der Kupfermenge $\frac{Cu}{2} = A$. In p Gramm abgewogener Substanz sind A Milligramm Invertzucker, in 100 Gramm seien demnach B mg $\left(= \frac{100 \frac{Cu}{2}}{p}\right)$. Wurden nun auf Grund der Polarisation C% Rohrzucker gefunden, so ist der Gesamtzuckergehalt = (C + B)%. Die Proportion C + B : B = 100 : J giebt für die Invertzuckermenge (J) in 100 Teilen Gesamtzucker den Wert:

$$J = \frac{100 . B}{C + B} = \frac{100 . 100 \frac{Cu}{2}}{p . C + 100 \frac{Cu}{2}}.$$

Für die Rohrzuckermenge (R) erhält man also den Wert:

$$R = 100 - J.$$

Aus einer Tabelle entnimmt man nun einen dem Verhältnis R : J angepassten Faktor (F) und berechnet damit den wahren Prozentgehalt an Invertzucker (J) nach folgender Formel:

$$J' = \frac{Cu}{p} F.$$

3) Bestimmung des Wasser- und Nichtzuckergehaltes.

10 gr Substanz werden für die Wasserbestimmung verwendet. (Siehe früher.)

Der Gehalt an Gesamt-Nichtzucker ergiebt sich als Rest von 100 — (Zucker + Wasser %).

Organischer Nichtzucker = Gesamt-Nichtzucker — Aschegehalt.

4) Bestimmung des Aschengehaltes.

2—3 gr Substanz werden mit reiner, konzentrierter Schwefelsäure angefeuchtet und dann schnell bis zur beginnenden Verkohlung direkt erhitzt, worauf man in der Platinmuffel bei schwacher Rotglut verascht. Die Asche soll hierbei nicht schmelzen. Von der gefundenen Aschemenge zieht man 10% des Wertes ab, um durch diesen willkürlichen Abzug die „Sulfatasche" auf „Carbonatasche" zurückzuführen, welche sich bei der eigentlichen Veraschung bilden würde.

5) Berechnung des Rendements.

Rendement = Polarisation — 5fache Aschenmenge.

Fette und Wachsarten.

Die festen Fette des Tierreiches (z. B. Talg) werden durch Ausschmelzen von dem sie einschliessenden Zellengewebe getrennt und somit gewonnen. Die zerrissenen Bindegewebe können durch direktes Erhitzen (trockenes Schmelzen) oder durch gespannten Dampf ausgelassen werden. Man trennt die geschmolzenen Fette von den Griefen durch Abschöpfen und reinigt sie durch Umschmelzen mit Salzwasser oder verdünnter Schwefelsäure.

Knochen hingegen werden nach dem Zerkleinern behufs Gewinnung des Knochenfettes mit Wasser ausgekocht oder gedämpft oder mit Benzin extrahiert. Das Extrahieren der Knochen giebt die höchste Ausbeute an Fett (5—7%), aber das Erzeugnis ist weniger rein als das gekochte Fett, welches 3—4% des Knochengewichtes beträgt.

Die flüssigen Fette des Tierreiches, die Thrane, gewinnt man durch Auslassen der Speckseiten der Walfische, Robben etc.

Die festen Fette des Pflanzenreiches, welche vorwiegend von tropischen Pflanzen herstammen, werden durch Auskochen des Fruchtfleisches und Extrahieren der fettreicheren Kerne mit Schwefelkohlenstoff gewonnen.

Die fetten Öle werden aus den Pflanzensamen herausgepresst oder mit Lösungsmitteln extrahiert. Zu ersterem Zwecke trennt man die in Speichern getrocknete Saat durch Absieben von wertlosen oder schädigenden Beimengungen und zerkleinert sie zwischen Gusseisenwalzen und auf einem Kollergang. Die klare Masse wird alsdann zwischen Tüchern einem Druck von 150—200 Atmosphären ausgesetzt. Das abfliessende Rohöl wird filtriert und mit wenig (0,7—1°/₀) konz. Schwefelsäure digeriert, um Beimengungen, namentlich stickstoffhaltige Substanzen zu entfernen. Die Öle werden hierauf von den letzten Anteilen an Säure durch Waschen mit Wasser oder Sodalösung befreit. Die zurückbleibenden ölhaltigen (bis 7°/₀) Presskuchen, die Ölkuchen, finden als Futtermittel Verwendung. Die auf fettes Öl verarbeiteten Samen der Cruciferen, Drupaceen, Amentaceen, Solanaceen etc. enthalten meistens:

7—10°/₀ H_2O, 3—5°/₀ Asche, 30—50°/₀ Öl, 45—55°/₀ organische Substanz mit 15—25°/₀ Eiweissstoffen.

Von den Wachsarten wird das Bienenwachs durch Umschmelzen der Waben und Bleichen der zu Streifen ausgewalzten Masse erhalten. Carnaubawachs gewinnt man durch Zusammenschmelzen der von den Blättern der Carnaubapalme abgeschüttelten Wachsschüppchen.

Der Wert und die Reinheit der Fette und Wachsarten werden durch chemische Konstanten, welche die Zusammensetzung des Estergemisches der verschiedenen Säuren klar erkennen lassen, bestimmt. Es werden gemessen:

1) Die freien Fettsäuren durch die Säurezahl.

2) Die gesamten Fettsäuren durch die Verseifungszahl.

3) Die flüchtigen, wasserlöslichen Fettsäuren durch die Reichert-Meissl'sche Zahl.

4) Die in Wasser unlöslichen Fettsäuren durch die Hehner'sche Zahl.

5) Die ungesättigten Fettsäuren durch die Jodzahl.

6) Die Oxyfettsäuren durch die Acetylzahl.

7) Die Ester durch die Ätherzahl.

Die Reaktionen, welche für die Ermittelung dieser Konstanten dienen, sind folgende:

Freie Fettsäuren werden durch Neutralisation bestimmt, Ester hingegen durch Verseifen mit gemessenen Mengen von Alkali. Der Gehalt an Estern ungesättigter Säuren und an diesen Säuren selbst kann durch Anlagern und Aufnahme von Jod ermittelt werden. Die bei der Verseifung der Ester erhaltenen flüchtigen Fettsäuren destilliert man ab, die in Wasser unlöslichen bringt man hingegen direkt zur Wägung. Oxyfettsäuren werden durch Essigsäureanhydrid esterifiziert und durch Verseifung des Acetylproduktes gemessen.

Die chemischen Konstanten haben, wie es der Name bereits sagt, für jedes reine Öl einen bestimmten Wert, welcher meist nur zwischen engen Grenzen schwankt. Man kann also, ohne eigentliche Trennungen vorzunehmen, Beimengungen anderer Fette erkennen. Von diesen Konstanten ist für die trocknenden und die nicht trocknenden Öle besonders die Jodzahl charakteristisch. Bei festen Fetten zeigt die Verseifungszahl infolge des schwankenden Gehaltes an Fettsäuren von verschiedenem Molekulargewicht wesentliche Unterschiede. Von übrigen Konstanten ist bei Butterfetten der hohe Gehalt an flüchtigen Säuren, bei Ricinusöl derjenige an Oxyfettsäuren charakteristisch.

Einen allgemeinen Überblick giebt die folgende Zusammenstellung der Konstanten der wichtigeren Fette und Wachse:

Chemische Konstanten der Fette und Wachse.

Bezeichnung.	Verseifungszahl.	Jodzahl der Fette.	Jodzahl der Fettsäuren.	Reichert-Meissl'sche Zahl.	Hehner'sche Zahl.	Acetyl-Zahl.
Trocknende Öle.						
Leinöl	191—193	172—180	185—187			8,5
Mohnöl	193—195	136—138	139		95,4	13,1
Hanföl	193	142—158	131			77,5
Nussöl	196	146—152	146—150			7,6
Nicht trocknende Öle.						
Olivenöl	185—196	82—85	86—90		95,4	4,
Mandelöl	191—196	93—98	93—96			5,8
Rüböl	175—178	98—105	96—99			6,3
Sesamöl	187—192	106—109	109—111			11,5
Ricinusöl	176—183	84—86	87—93			150—156
Thrane.						
Leberthran	182—187	140—158	134—136			40—50
Robbenthran	186—196	125—152				25—30

Bezeichnung.	Verseifungs-zahl.	Jodzahl der Fette.	Jodzahl der Fettsäuren.	Reichert-Meissl'sche Zahl.	Hehner'sche Zahl.	Acetyl-Zahl.
Feste Pflanzenfette.						
Palmöl	201—202	50—51	53		95,6	
Palmkernöl	246—250	10—17	12—14	5	91,1	
Cocosöl	257—268	8—9	8—9	7—8	89,6	
Feste tierische Fette.						
Butterfett	222—232	26—35	28—31	26—32	87—91	
Rindertalg	193—200	36—44	26—33			
Schweinefett	195—197	56—63	64			
Knochenfett	191	46—55	57			
Wachsarten.						
Bienenwachs	92—97	8—11				
Insektenwachs	63—78					
Walrat	108—134					

Neben diesen chemischen Konstanten ist noch die Bestimmung des spezifischen Gewichtes, des Schmelz- und Erstarrungspunktes sowie des Brechungsexponenten der Fette und ihrer Fettsäuren für die Beurteilung des Reinheitsgrades von Fetten wichtig.

Physikalische Konstanten der Fette.

Bezeichnung.	Spezifisches Gewicht bei		Schmelztemperatur der		Erstarrungstemperatur der		Refraktionsgrade (bei 40°) der	
	15°	98—99°	Fette.	Fettsäuren.	Fette.	Fettsäuren.	Fette.	Fettsäuren.
Leinöl	0,9315—937	0,8809		17—22,5		19—21,6	72	57,8
Mohnöl	0,9249—9265	0,8725		19,5—20,5		16,5—17,2	63,5	49,7
Hanföl	0,9258			17—19		14—16,6		
Nussöl	0,926—9277	0,871		19—20		13,5—16,5	66,4	52,6
Olivenöl	0,9145—9170	0,864		26—28		19—26	52,7—55	40,8—42,5
Mandelöl	0,9177—9198			13—15,5		9,5—12	56,2	43,8
Rüböl	0,9142—9156	0,8632		18—21		11,7—18,5	57,9—59,4	46,8—47,5
Sesamöl	0,921—9237	0,8679		23—26		18,5—23,8	58,7—59,2	45—46
Ricinusöl	0,9655	0,9096		13		3	70,7	57
Palmöl	0,945	0,857—860	27—42,5	48—50	36—37	35,8—45,5	46,5	
Palmkernöl	0,952	0,867—873	25—28	25—28,5	20,5	20—25,5	36,5	21
Cocosöl	0,9245	0,863—874	23—28	24—27	22—23	21—25	33,5—35,5	17,9—20,1
Butterfett	0,936—946	0,865—868	28—34,7	38—45	19—23	33—38	40,5—49	
Rindertalg	0,943—953	0,860—863	40—48,5	43—47	27—37	38,5—46,5	45,5—49	
Schweinefett	0,931—938	0,861	36—45,5	43—47	27—30	39—42	44,8—53	
Knochenfett	0,914—926		21—22	41,5—45,5	15—17	39—42,6		

A. Bestimmung der chemischen Konstanten von Fetten und Wachsarten.

1) *Die Säurezahl.*

Die Säurezahl giebt die Anzahl der Milligramme Kaliumhydroxyd an, welche zur Neutralisation, der in 1 gr Fett enthaltenen, freien Säuren verbraucht wurden.

2—3 gr Substanz werden in 50 ccm neutralem Alkohol gelöst und nach Zusatz von Phenolphtalein mit $\frac{n}{10}$ bis $\frac{n}{2}$ (ev. alkoholischer) Kalilauge titriert.

Sind Öle mit geringerem Gehalte an freien Säuren zu titrieren, so löst man 5—10 gr Substanz in 25—50 ccm Äther, setzt 12—25 ccm Alkohol hinzu und titriert.

Der Säuregehalt von Fetten wird häufig in Burstyn-Graden angegeben, d. h. der Anzahl Kubikcentimeter Normalkalilauge, welche zur Absättigung der in 100 ccm Fett enthaltenen freien Säure erforderlich sind.

2) *Die Verseifungszahl.*

Die Verseifungszahl giebt an, wieviel Milligramme Kaliumhydroxyd zur vollständigen Verseifung von 1 gr Fett erforderlich waren.

a) Verseifung in der Kälte.

3—4 gr Substanz löst man in 25 ccm Petroläther, worauf man 25 ccm alkoholische Normallauge zusetzt. Die klare, homogene Flüssigkeit wird 12 Stunden lang verschlossen stehen gelassen und dann mit $\frac{n}{2}$ Salzsäure zurücktitriert.

Behufs Titerstellung der alkoholischen Normallauge misst man ebenfalls 25 ccm ab und neutralisiert sie mit derselben Säure.

b) Verseifung in der Wärme.

2—2,5 gr Öl werden in einem Erlenmeyer-Kolben aus Jenaer Glas (Inhalt 250—400 ccm) mit 25 ccm alkoholischer Halbnormallauge am Rückflusskühler während

$^1/_2$—1 Stunde zum Sieden erhitzt. Alsdann wird der Alkaliüberschuss zurücktitriert und der Titer der Lauge eingestellt.

Die Normallaugen stellt man durch Lösen der entsprechenden Mengen von Ätzkali oder -natron in 96%-igem Alkohol dar. Die Lösungen sind nach dem Filtrieren gut verschlossen aufzubewahren. Ihr Titer ist vor jeder Serie von Versuchen neu einzustellen.

3) *Die Reichert-Meissl'sche Zahl.*

Die Reichert-Meissl'sche Zahl giebt an, wieviel Kubikcentimeter $\frac{n}{10}$ Alkalilauge zum Neutralisieren der aus 5 gr verseiftem Fett abdestillierbaren Säuren verbraucht werden.

5 gr Fett werden mit überschüssiger, alkoholischer Alkalilauge (2 gr KOH) verseift. Man verjagt alsdann den Alkohol und löst die Seife in 100 ccm Wasser. Zu der kalten Lösung setzt man 40 ccm verdünnter Schwefelsäure (1 : 5) sowie einige erbsengrosse Bimsstein- oder Thonstücke hinzu und destilliert alsdann genau 110 ccm in einen Messkolben ab. Das Destillat filtriert man in einen trockenen 100 ccm-Kolben und titriert diese Flüssigkeitsmenge mit $\frac{n}{10}$ Alkalilauge.

Die Versuchsbedingungen sind genau einzuhalten.

4) *Die Hehner'sche Zahl.*

Die Hehner'sche Zahl giebt die Gewichtsmenge der in Wasser unlöslichen Fettsäuren, welche 100 Teile Fett liefern, an.

3—5 gr Fett werden in einer bedeckten Schale mit 50 ccm alkoholischer Halbnormallauge 15 Minuten lang auf kochendem Wasserbade erwärmt. Die hierbei stattfindende Verseifung ist beendet, wenn ein zugesetzter Tropfen Wasser keine Trübung mehr bewirkt. Man verjagt alsdann den Alkohol, löst die Seife in 100—150 ccm Wasser und setzt überschüssige, verdünnte Schwefelsäure hinzu. Die

Flüssigkeit wird erwärmt, damit die Fettsäuren als klares Öl obenaufschwimmen. Man filtriert hierauf durch ein bei 100° getrocknetes Filter. Das Filter wurde vor dem Auftragen der Flüssigkeit mit heissem Wasser teilweise gefüllt; während des Filtrierens und Auswaschens lässt man es nicht leer laufen. Schale und Filter werden mit siedendem Wasser, letzteres 8—10mal, ausgewaschen. Das Auswaschen ist beendet, wenn das letzte Waschwasser Lackmuspapier auch nach längerer Zeit nicht mehr rötet. Man stellt hierauf den Trichter in kaltes Wasser, damit die Fettsäuren erstarren. Vorhandenes Wasser wird alsdann abgegossen und das Filter mit seinem Inhalt in einem Wägeglas bis zum konstanten Gewicht getrocknet. Eine völlige Konstanz ist nicht zu erreichen.

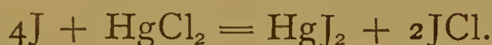
Man kann auch die Fettsäuren nach dem Abscheiden durch Abkühlen zum Erstarren bringen und giesst hierauf die Flüssigkeit nach dem Durchstechen der Fettsäureschicht durch das Filter ab. Die Fettsäuren werden mit 100 ccm siedenden Wassers übergossen und ausgewaschen. Ist dies erfolgt, so kühlt man wiederum und giesst in gleicher Weise das Wasser ab. Die genügend gewaschenen Fettsäuren bringt man auf das Filter. Dieses Verfahren wendet man an, wenn grössere Mengen (10 gr) Fett zur Verseifung genommen wurden.

5) *Die Jodzahl.*

Die Jodzahl giebt an, wieviel Gramm Jod von 100 Gramm Fett aufgenommen werden.

Jod selbst wirkt nur sehr langsam auf Fette ein; Chlorjod hingegen lagert sich bei gewöhnlicher Temperatur leicht an ungesättigte Fettsäuren an. Gesättigte Verbindungen werden kaum verändert. Man kann die Addition bei dem Fett oder den Fettsäuren vornehmen. Die Jodzahl giebt aber nur dann den Prozentgehalt an Glyceriden der ungesättigten Säuren an, wenn ein einziges von ihnen zugegen ist.

Als Chlorjodlösung dient bei den Bestimmungen eine alkoholische $^1/_5$ Normallösung von Jod und Quecksilberchlorid:



$$4J + HgCl_2 = HgJ_2 + 2JCl.$$

Man bereitet sie durch Auflösen von 25 gr Jod und 30 gr Quecksilberchlorid in je 500 ccm 96%igen Alkohols. Der Quecksilberchloridlösung sind vor dem Auffüllen 25 ccm konz. Salzsäure zuzusetzen, damit nach Vereinigung der beiden alkoholischen Flüssigkeiten eine beständige Jodlösung erhalten wird. Frisch bereitete Jodlösung darf erst nach 24 Stunden verwendet werden; sie ist unbrauchbar, wenn sie schwächer als $^1/_8$ normal geworden ist.

Neuerdings wird eine Lösung von Chlorjod (hergestellt aus 1 Mol. Jodtrichlorid und 2 Mol. Jod) in 99%igem Eisessig und Tetrachlorkohlenstoff als Lösungsmittel des Fettes vorgeschlagen.

Die Bestimmung der Jodzahl wird in folgender Weise ausgeführt:

0,12—0,2 gr stark trocknendes Öl, 0,25—0,35 gr nicht oder schwach trocknendes Öl, 0,5—1 gr festes Fett werden in einer Flasche mit eingeschliffenem Stöpsel in 15 ccm Chloroform gelöst. Man setzt dann 25 ccm Jodlösung hinzu und lässt nach dem Vermischen 20—24 bezw. 4—6 Stunden stehen. Eine etwa erfolgende Abscheidung ist durch Zusatz von Chloroform in Lösung zu bringen.

Zur Kontrolle des Resultates wird stets noch eine zweite Bestimmung mit angesetzt, sowie zur Titerstellung der Jodlösung ein Gemisch von 25 ccm davon mit 15 ccm Chloroform.

Der Überschuss an Jodlösung muss mindestens 60% betragen; lichtet sich daher die Farbe des Gemisches auf, so sind weitere 25 ccm Jodlösung zuzusetzen.

Nach beendigter Einwirkung fügt man 20 ccm 10%iger Jodkaliumlösung und 100—150 ccm Wasser hinzu; ein etwaiger Niederschlag ist durch einen erneuten Zusatz

an Jodkalium in Lösung zu bringen. Man titriert alsdann den Jodüberschuss aller 3 Versuche in gleicher Weise mit $\frac{n}{10}$ Thiosulfatlösung zurück, indem man den Indikator erst gegen Ende der Titration zusetzt.

6) *Die Acetylzahl.*

Die Acetylzahl giebt an, wieviel Milligramme Kaliumhydroxyd nötig sind zur Neutralisation der Essigsäuremenge, welche in 1 gr acetylierter Fettsäure in Form von Acetylgruppen enthalten ist.

Die freien Fettsäuren, welche für die Acetylierung dienen, werden durch Verseifen einer grösseren Fettprobe von ca. 30 gr, wie unter 4) angegeben, gewonnen.

Behufs Acetylierung werden 10—20 gr wasserunlösliche Fettsäuren mit dem gleichen Gewicht Essigsäureanhydrid während 2 Stunden in einem Kölbchen am Steigrohr zum Sieden erhitzt. Hierauf kocht man das Gemisch unter Einleiten von Kohlensäure viermal mit je 500—600 ccm Wasser eine halbe Stunde lang aus. Das Wasser (und damit die überschüssige Essigsäure) wird durch Abhebern entfernt. Das so gereinigte Acetylprodukt wird zuletzt in einem 80° warmen Luftbad durch ein trockenes Filter filtriert.

Die Acetylzahl ergiebt sich als Differenz der „Acetylverseifungszahl“ und der „Acetylsäurezahl“, welche in Anteilen von 3—4 gr Acetylprodukt bestimmt werden.

Die Essigsäuremenge kann auch besonders vorteilhaft direkt nach Art der Reichert-Meissl'schen Zahl ermittelt werden.

Die Acetylzahlen schwanken oft bei ein- und derselben Substanz zwischen weiten Grenzen, da beim Acetylieren von Fettsäuren teilweise Anhydridbildungen eintreten.

7) *Die Ätherzahl.*

Die Ätherzahl giebt als Differenz von Verseifungszahl und Säurezahl diejenige Alkalimenge an, welche ausschliesslich zur Verseifung der Ester verbraucht wird.

B. Berechnung der Fettsäuren und Glyceride.

Es wird das mittlere Molekulargewicht der unlöslichen Fettsäuren nach folgender Formel berechnet:

$$x = \frac{56.1000}{\text{Säurezahl}}.$$

Dasjenige der Glyceride ist:

$$x = \frac{56.1000}{\text{Verseifungszahl}}.$$

Der Glyceringehalt (G) der Fette ist der durch die Ätherzahl (d) gefundenen Kalimenge äquivalent:

$$G : \frac{d}{10} = 92 : 3.56,1$$

$$G = \frac{92.d}{3.561} = 0,05466.d.$$

Die Ausbeute an Fettsäuren (F) ist demnach in Prozenten:

$$F = 100 - \frac{38}{92} G.$$

Auf Grund der Jodzahl (i) kann man den Oleïn- und Ölsäuregehalt von Fetten berechnen. Reine Ölsäure und reines Oleïn besitzen nach der Theorie die Jodzahlen 90,07 und 86,20; folglich ist der Oleïngehalt (O) eines Öles:

$$O = \frac{100}{86,20} i = 1,1601.i.$$

Der Ölsäuregehalt (E) ist:

$$E = \frac{100}{90,07} i = 1,1102.i.$$

Die Zusammensetzung eines Gemisches von Ölsäure, Stearinsäure (x) und Palmitinsäure (y) lässt sich mittels der Jodzahl und dem mittleren Molekulargewicht (m) der drei Säuren berechnen:

$$x + y = 100 - E.$$

$$\frac{x}{284} + \frac{y}{256} + \frac{E}{282} = \frac{100}{m}.$$

$$x = \frac{m(1001100 - 923 E) - 256281600}{987.m}.$$

C. Bestimmung der physikalischen Konstanten der Fette und Wachsarten.

1) Bestimmung des spezifischen Gewichtes.

Das spezifische Gewicht der Fette wird in üblicher Weise (siehe Zucker) bei 15° oder bei 98—99° bestimmt.

2) Schmelz- und Erstarrungstemperatur.

Behufs Bestimmung des Schmelzpunktes wird das geschmolzene Fett in ein dünnwandiges U-Röhrchen von 0,5—1 mm Weite und ca. 2 cm Schenkelabstand gesaugt. Das Röhrchen lässt man hierauf 2 Stunden lang auf Eis liegen und bestimmt dann den Schmelzpunkt.

Die Erstarrungstemperatur wird ähnlich dem Talgtiter (Seite 157) festgestellt.

3) Bestimmung der Refraktionsgrade.

Die Werte der Brechungsexponenten von Ölen und Fetten sind im Allgemeinen den Jodzahlen proportional. Sie können daher zur schnellen Beurteilung von Fetten dienen; es ist dabei zu berücksichtigen, dass sie kein abschliessendes Urteil, sondern nur einen Anhalt geben, ob eine spezielle, chemische Untersuchung nötig ist. Die Brechungsexponenten werden mittels des Zeiss'schen Butterrefraktometers bestimmt, dessen Skalenteile folgenden Brechungsexponenten entsprechen:

Skalenteile.	Brechungs-exponent.	Skalenteile.	Brechungs-exponent.
0	1,4220	60	1,4659
10	1,4300	70	1,4723
20	1,4377	80	1,4783
30	1,4452	90	1,4840
40	1,4524	100	1,4895
50	1,4593		

An Stelle der Brechungsexponenten werden aber direkt die zur Ablesung gelangten Skalenteile als „Refraktionsgrade“ angegeben.

Das Refraktometer beruht auf dem Prinzip der totalen Reflexion. Es wird Licht an der Schnittfläche zweier, mit den Hypotenusen aneinander gelegten Prismen zur totalen Reflexion gebracht. Infolgedessen wird das Gesichtsfeld in eine helle und dunkle Partie geteilt, deren Grenzlinie durch die Skalenteilung bestimmt wird. Je nach dem Brechungsvermögen der zwischen die Prismen gebrachten Flüssigkeiten wird die Trennungslinie eine veränderte Lage einnehmen.

Das Refraktometer besteht aus einem Fernrohr, in welchem die von 0 bis 100 reichende Skala angebracht ist, und einem hohlen Metallgehäuse mit den beiden Prismen. Das Metallgehäuse ist aus zwei Teilen, die um eine Achse drehbar sind, zusammengesetzt. Der Hohlraum dient zum Einfüllen einer Wärmflüssigkeit, welche beständig aus einem mit Thermoregulator versehenen Wasserbehälter zu- und abfliesst.

Ein Thermometer zeigt die Badtemperatur an. Als Normaltemperatur gilt 40°; es sind deshalb für jeden Grad über 40° 0,55 Teilstriche der abgelesenen Refraktometerzahl zuzuzählen bezw. unter 40° abzuziehen. Verwendet man aber ein Thermometer, welches eine speziell für die Prüfung von Butter und Schweineschmalz eingerichtete Skala trägt, so giebt man die Differenz der am Thermometer und an der Skala abgelesenen Refraktometerzahlen an.

Die Prismen und die Skala werden durch die von einem Quecksilberspiegel zurückgeworfenen Strahlen einer Lichtquelle erleuchtet.

Die Bestimmung des Brechungsvermögens wird in folgender Weise ausgeführt:

Man öffnet das Prismengehäuse des Refraktometers und richtet den Apparat soweit auf, dass die Fläche des unteren Prismas horizontal zu liegen kommt. Man benetzt jetzt dessen vorgewärmte Glasfläche gleichmässig mit der zu

untersuchenden Substanz, verschliesst das Gehäuse wieder und stellt das Instrument so auf, dass die Grenzlinie zwischen hell und dunkel scharf zu sehen ist. Ebenso wird die Skala durch Hin- und Herbewegen des Fernrohrokulares deutlich eingestellt. Man liest dann kurz nacheinander die Lage der Grenzlinie und die Temperatur ab.

Die Nullstellung des Apparates wird durch Auftragen von Normalflüssigkeit kontrolliert. Die Skala kann mit Hilfe eines Schlüssels seitlich verstellt werden.

Ätherische Öle.

Die Pflanzenstoffe, welche zur Gewinnung von ätherischen Ölen verarbeitet werden sollen, müssen zuerst genügend zerkleinert werden. Rinden und Wurzeln werden gemahlen, Hölzer zu Spänen geraspelt, Samen zerquetscht und Kräuter in Häckselladen zerschnitten. Aus den so vorbereiteten Materialien destilliert man die ätherischen Öle meistens mit Wasserdampf ab. Diese können ferner durch Extraktion und Maceration mit Fett gewonnen werden. Die Destillation ist möglichst schnell durchzuführen, um Veränderungen des eigentlichen Öles zu vermeiden. Ausser Zersetzungsprodukten, Spaltungen von Estern, Kondensationen etc. können auch Beimengungen von sonstigen flüchtigen Stoffen (Kraut-, Holzgeruch etc.) auftreten. Der Gehalt der Pflanzenstoffe an ätherischen Ölen schwankt zwischen 0,2—18%.

Die ätherischen Öle sind in sehr verschiedenem Grade mit Wasserdämpfen flüchtig. So liefert z. B. Kümmelöl ein Destillat mit anfangs 27%, späterhin 8% Öl. (Das Öl besteht aus Limonen und Carvon in gleichem Verhältnis, letzteres ist aber schwerer flüchtig, sein eigentlicher Destillatanteil beträgt 8%.) Santelholzöl braucht hingegen das Zwanzigfache an Dampf. Das Verhältnis von Wasser und Öl ist für jedes Produkt fest geregelt durch die

beiderseitigen Dampfdrucke; es kann aber abhängig von der Vorbereitung und Zusammensetzung der Pflanzenstoffe sein. Der Ölanteil im Destillat lässt sich auch berechnen, denn bei der Destillation nicht mischbarer Flüssigkeiten verhalten sich die Dampfvolumina der Bestandteile wie deren Dampfdrucke bei der Siedetemperatur des Flüssigkeitsgemenges, oder die Gewichtsanteile verhalten sich wie die Produkte aus Dampfdruck und Dampfdichte resp. Molekulargewichten. Hiermit ergiebt sich aber auch der Wärmebedarf pro Einheit destillierten Öles.

Die Rohmaterialien können für sich mit gesättigtem, gespanntem oder überhitztem Wasserdampf destilliert werden. Man unterwirft sie auch zusammen mit Wasser der Destillation oder führt die Destillation unter vermindertem Druck aus. Die Destillierapparate haben oft beträchtliche Dimensionen (z. B. bis 60000 Liter Inhalt).

Die Rohöle werden, wenn dies nötig ist, durch Rektifikation und Fraktionierung gereinigt.

Die Untersuchung der ätherischen Öle ist derjenigen der fetten Öle ähnlich. Man stellt an physikalischen Eigenschaften fest: Spezifisches Gewicht, optisches Drehungsvermögen, Brechungsvermögen, Erstarrungspunkt, Siedeverhalten und Löslichkeit. Die Zusammensetzung der ätherischen Öle wird durch chemische Prüfungsmethoden ermittelt. Man bestimmt hierbei nur den handelsüblichen Gehalt an wirksamem Bestandteil.

Nachstehende Tabelle enthält die diesbezüglichen Werte der wichtigsten Öle.

Wirksamer Bestandteil.	Name des Öles.	Prozentgehalt.
Borneol		
	Kiefernadelöl	3—3,5% Bornylacetat.
Linalool		
	Linaloëöl	90% Linalool.
	Bergamotteöl.	36—40, 40—45% Linalylacetat.
	Lavendelöl	30—36, 36—45% Linalylacetat.
	Orangeblüten- oder Neroliöl	7—18% Linalylacetat neben Limonen.
	Petitgrainöl	38—85% Linalylacetat.
	Ylang-Ylangöl	7% Linalyl- und Geranylacetat. (30—32% Alkohole.)
	Spiköl	5% Linalylacetat (Kampher, Borneol).
Geraniol		
	Palmarosa Öl	76—92% Geraniol (6—11% als Ester).
	Geraniumöl	19—42% Geranyltiglinat.
	Rosenöl	70—72% Alkohole (Geraniol).
Menthol		
	Sächsisches Pfefferminzöl	55—68% Gesamtmenthol ausser 16% Menthon.
Santalol		
	Santelholzöl	93—98% Santalol.
	Cedernholzöl	14% Santalol.
Benzaldehyd		
	Bittermandelöl	95% Benzaldehyd

Wirksamer Bestandteil.	Name des Öles.	Prozentgehalt.
Zimmtaldehyd		
	Cassiaöl	75—90% Zimmtaldehyd.
	Zimmtöl	65—75% Zimmtaldehyd.
Citral und Citronellal		
	Lemongrasöl	70—85% Citral.
	Citronellöl	10—20% Citronellal.
	Citronenöl	7—10% Citral, 90% Limonen.
Methylheptenon		
	Rautenöl	90% Methylheptenon.
Carvon		
	Dillöl	40—60% Carvon.
	Deutsches Krauseminzöl	56% Carvon.
	Kümmelöl	50—60% Carvon neben Limonen.
Fenchon		
	Fenchelöl	50—60% Fenchon.
Kampher		
	Kampheröl	75% Kampher.
	Rosmarinöl	6—8% Kampher, 17—19% Borneol.
Thymol und Carvacrol		
	Thymianöl	20—25% Phenole.
	span. Thymianöl	50—70% Carvacrol.
Eugenol		
	Nelkenöl	70—85% Eugenol.

Wirksamer Bestandteil.	Name des Öles.	Prozentgehalt.
Anethol		
	Anisöl	80% Anethol.
	Sternanisöl	80—90% Anethol.
Safrol		
	Sassafrasöl	80% Safrol.
Cineol		
	Eucalyptusöl	50—70% Cineol.
Terpene		
	Terpentinöl	% Pinen.
	Citronenöl	} 90% Limonen.
	Pomeranzenschalenöl	

A. *Quantitative Bestimmung der wirksamen Bestandteile in ätherischen Ölen.*

1) *Bestimmung der Ester, der Verseifungszahl.*

Die wichtigsten Ester in ätherischen Ölen sind: Linalyl-, Geranyl-, Bornyl-, Menthylacetat. Deren prozentischer Anteil in Ölen wird durch Verseifung mit alkoholischer Kalilauge bestimmt. Zu diesem Zwecke erhitzt man eine abgewogene Menge, ca. 2 gr, Öl mit 10 bis ev. 20 ccm alkoholischer Halbnormal-Kalilauge während einer halben bis einer Stunde auf dem Wasserbade. Nach beendigter Verseifung titriert man den Alkaliüberschuss zurück. Als Gefäss dient ein Kölbchen mit eingeschliffenem Kühlrohr.

Enthält das Öl freie Säure, so ist deren Menge durch direkte Titration festzustellen. Man unterscheidet auch hier wie bei den Fetten: Säurezahl (S.-Z.) und Verseifungszahl (V.-Z.) sowie deren Differenz, die Esterzahl (E.-Z.).

Die Berechnung des Estergehaltes geschieht nach folgenden Formeln:

1) $C_{10}H_{17}O.CO.CH_3 = 196$; Linalyl-, Geranyl-, Bornylacetat.

$$\%\ \text{Ester} = \frac{196 \times \text{V.-Z.}}{56}$$

2) $C_{10}H_{19}O.CO.CH_3 = 198$; Menthyl-, Citronellylacetat.

$$\%\ \text{Ester} = \frac{198 \times \text{V.-Z.}}{56}$$

Für die Berechnung des Alkoholgehaltes gelten folgende Ausdrücke:

$$\frac{154 \times \text{V.-Z.}}{56};\ \frac{156 \times \text{V.-Z.}}{56};\ C_{10}H_{18}O = 154;\ C_{10}H_{20}O = 156.$$

2) *Bestimmung der Alkohole, der Acetylzahl.*

a) Gesamtalkohol.

Die Alkohole werden durch Erhitzen mit Essigsäureanhydrid acetyliert, worauf man in einer gewogenen Menge Acetylprodukt die Verseifungszahl bestimmt.

10—20 ccm Öl werden mit dem gleichen Volumen Essigsäureanhydrid unter Zusatz von 1—2 gr trockenem Natriumacetat in einem mit eingeschliffenem Kühlrohr versehenen Kölbchen 1—2 Stunden im Sieden erhalten. Nach dem Erkalten setzt man zu dem Kolbeninhalt etwas Wasser und zerstört das überschüssige Anhydrid durch Erwärmen ($^1/_4$—$^1/_2$ Stunde) auf dem Wasserbade. Hierauf wird das Öl im Scheidetrichter abgetrennt und mit Sodalösung später mit Wasser bis zur neutralen Reaktion gewaschen. Von dem mit Natriumsulfat getrockneten Öle verwendet man 2 gr für die Bestimmung der Verseifungszahl.

Der Alkoholgehalt wird berechnet nach der Formel:

$\frac{a \times 15,4}{s - (a \times 0,042)}$ für die Alkohole Geraniol und Borneol ($C_{10}H_{18}O$).

$\frac{a \times 15,6}{s - (a \times 0,042)}$ für die Alkohole Citronellol und Menthol ($C_{10}H_{20}O$).

$\frac{a \times 22,2}{s - (a \times 0,042)}$ für Santalol ($C_{15}H_{26}O$).

Es bedeutet a die Anzahl der verbrauchten Kubikcentimeter Normal-Kalilauge, s die Gewichtsmenge des zur Verseifung verwandten Acetylproduktes.

Linalool und Terpineol lassen sich in dieser Weise nicht bestimmen, da sie teilweise unter Wasserabspaltung und Bildung von Terpenen verändert werden. Hält man aber stets die völlig gleichen Bedingungen (Anhydridmenge und Heizdauer, z. B. 45 Minuten) bei der Acetylierung ein, so können auch für diese Alkohole vergleichbare Werte erhalten werden.

Die Gegenwart von Citronellal und Citral wirken bei diesen Bestimmungen störend, denn ersteres wird quantitativ in Isopulegolacetat, letzteres in unbestimmter Menge in verseifbare Produkte verwandelt.

b) Freier Alkohol.

Enthält das zu untersuchende Öl Ester, so erhält man unter zu Grundelegung der Verseifungszahl des Acetylproduktes den Gesamtalkohol; die Menge des freien Alkoholes ergiebt sich dann aus der Differenz der beiden Verseifungszahlen.

3) *Bestimmung der Aldehyde, der Carbonylzahl.*

a) Bisulfitmethode.

Aldehyde, deren Bisulfitverbindungen wasserlöslich sind, z. B. Zimmtaldehyd und Citral, können in der Weise bestimmt werden, dass man sie aus dem Öl durch Schütteln mit Natriumbisulfitlösung entfernt und das übrig gebliebene Ölvolumen misst.

In einem ca. 100 ccm fassenden Kölbchen, dessen ca. 13 cm langer Hals eine Einteilung von 6 cm in $^1/_{10}$ Kubikcentimetern trägt, werden 10 ccm Öl mit dem gleichen Volumen an 30°/₀iger Bisulfitlösung durchgeschüttelt und in einem kochenden Wasserbade erwärmt. Ist das ursprüngliche Gerinnsel flüssig geworden, so füllt man den Kolben zu $^3/_4$ mit Bisulfitlösung und erwärmt unter häufigem Umschütteln solange, bis alle festen Partikel und der Geruch nach Aldehyd verschwunden sind. Alsdann lässt man erkalten und hebt das zurückgebliebene Öl durch

Eingiessen von Wasser in den als Messgefäss dienenden Flaschenhals.

Aldehydarme Öle lassen sich nach dieser Methode nicht untersuchen. Citronellal giebt eine unlösliche Bisulfitverbindung.

b) Phenylhydrazinmethode.

Die Ausführung der Carbonylbestimmung ist bereits Seite 327 angegeben worden. Als Carbonylzahl wird der in $^1/_{10}$ Prozenten ausgedrückte Gehalt an Carbonylsauerstoff bezeichnet.

Die Methode ist geeignet für die Bestimmung von Benzaldehyd und Cuminaldehyd. Zimmtaldehyd und Citronellal geben zu niedrige Werte.

4) *Bestimmung der Ketone.*

Die Phenylhydrazinmethode wird für die Bestimmung von Methylnonylketon verwendet. Carvon und Fenchon geben hierbei zu geringe Werte.

Menthon wird in alkoholischer Lösung mit Natrium zu Menthol reduziert und letzteres durch Acetylieren bestimmt.

Der Carvongehalt in Kümmel- und Krauseminzöl lässt sich auf Grund des spezifischen Gewichtes ermitteln. Die Bestandteile dieser Öle, Carvon und Limonen, haben die spezifischen Gewichte 0,964 bezw. 0,850; die Differenz der Werte beträgt 0,114. Der Carvongehalt eines zu untersuchenden Öles berechnet sich aus dessen spezifischem Gewicht (a) indirekt nach der Formel:

$$x = \frac{(a - 0{,}85) \cdot 100}{0{,}114}.$$

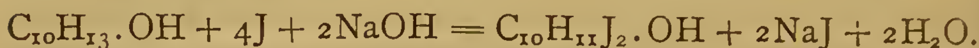
5) *Bestimmung der Phenole.*

In einer 60 ccm-Bürette werden je 10 ccm Öl und 5%ige Natronlauge kräftig durchgeschüttelt. Nach 12—24 Stunden liest man die Volumenveränderung ab.

In dieser Weise wird der Phenolgehalt von Thymianöl bestimmt. Nelken- und Nelkenstielöl werden besser in

einem Aldehydkölbchen (Cassiakölbchen) Seite 510 mit 10%iger Kalilauge erwärmt und dann zur Bestimmung der Nichtphenole aufgefüllt.

Carvacrol und Thymol werden behufs genauer Bestimmung in alkalischer Lösung in Jodverbindungen übergeführt. Aus der Menge des verbrauchten Jods lässt sich die Phenolmenge nach folgender Gleichung berechnen:



$$C_{10}H_{13}.OH + 4J + 2NaOH = C_{10}H_{11}J_2.OH + 2NaJ + 2H_2O.$$



$$C_{10}H_{13}O' + 4J + 2OH' = C_{10}H_{11}J_2O' + 2J' + 2H_2O.$$

a) Thymolbestimmung.

5 ccm des zu untersuchenden Öles werden abgewogen und in einer Bürette (mit $^1/_{10}$ ccm Teilung und Glasstöpsel) mit dem gleichen Volumen Petroläther verdünnt und wiederholt mit 5%iger Natronlauge durchgeschüttelt, bis das Ölvolumen konstant bleibt. Die alkalischen Thymollösungen werden mit 5%iger Natronlauge auf 100 bezw. 200 ccm Volumen gebracht. Von dieser Lösung bringt man 10 ccm in einen 500 ccm-Kolben mit $\frac{n}{10}$ Jodlösung in geringem Überschuss zusammen, wobei ein dunkelbrauner Niederschlag, Dijodthymol, ausfällt. War Jod in genügender Menge vorhanden, so muss eine Probe von einigen Tropfen auf Zusatz von Salzsäure braungefärbt und nicht milchig erscheinen. Nach beendigter Fällung wird mit verdünnter Salzsäure angesäuert und mit Wasser bis zur Marke aufgefüllt. In 100 ccm filtrierter Flüssigkeit bestimmt man den Jodüberschuss.

$$1 \text{ ccm } \frac{n}{10} \text{ Jodlösung} = 0{,}00374 \text{ gr Thymol.}$$

b) Carvacrolbestimmung.

Jodcarvacrol scheidet sich milchig aus, wird aber nach kräftigem Schütteln auch fest. Man filtriert alsdann ab, säuert das Filtrat an und verfährt wie unter a) angegeben.

Eugenol wird als Benzoyleugenol oder gleich anderen Phenolen durch Umsetzung mit Natriumamid bestimmt.

a) Bestimmung als Benzoyleugenol.

5 gr Nelkenöl und 20 gr 15%ige Natronlauge werden in einem Becherglas mit 6 gr Benzoylchlorid kräftig geschüttelt, bis die unter starker Erwärmung stattfindende Esterifizierung beendet ist. Nach dem Erkalten fügt man 50 ccm Wasser hinzu und erwärmt, bis der Ester ölförmig geworden ist. Man lässt dann erkalten und giesst die überstehende klare Flüssigkeit durch ein Filter ab. In gleicher Weise kocht man den Ester noch zweimal mit Wasser aus. Der Rückstand wird mit 25 ccm Alkohol von 90% während einiger Minuten erwärmt, damit sich der Ester in kleinkrystallinischer Form abscheidet. Man lässt dann erkalten und filtriert durch ein gewogenes Filter in einen Messcylinder ab. Ist alle Flüssigkeit abgelaufen, so wäscht man mit soviel Alkohol, dass das Filtrat 25 ccm beträgt. Der Niederschlag wird bei 100° getrocknet. Die 25 ccm Filtrat enthalten bei 17° 0,55 gr reines Benzoyleugenol gelöst.

Die Berechnung erfolgt nach der Formel:

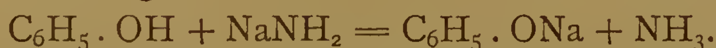
$$\text{Eugenolgehalt } (\%) = \frac{4100\,(a + 0{,}55)}{67 \cdot b}.$$

a ist die Ester-, b die Nelkenölmenge.

In gleicher Weise können Chavicol, $C_6H_4 . C_3H_5^{[1]} OH^{[4]}$, und Betelphenol, $C_6H_3 . C_3H_5^{[1]} OH^{[4]} OCH_3^{[3]}$, Bestandteile des Betelöles, untersucht werden.

b) Bestimmung von Phenolen mit Natriumamid.

Natriumamid reagiert allgemein auf Phenole nach folgender Gleichung:



$$C_6H_5 . OH + NaNH_2 = C_6H_5 . ONa + NH_3.$$

Das entwickelte Ammoniak wird titrimetrisch bestimmt.

Der Apparat besteht aus einem weithalsigen 200 ccm-Kolben, welcher durch das Rohr eines aufsteigenden Kühlers und ein pipettenartiges Einleitungsrohr mit einer Vorlage, einer Stöpselflasche mit 20 ccm Normalschwefelsäure, verbunden ist. Der Entwicklungskolben trägt ferner einen

Scheidetrichter, welcher bis nahe an den Boden resp. unter die Oberfläche der Flüssigkeit reicht. Letzterer ist durch einen einfach durchbohrten Stöpsel abgeschlossen, damit durch ein Glasrohr trockene, kohlensäurefreie Luft durch den gesamten Apparat geleitet oder gesaugt werden kann.

1 gr Natriumamid wird fein zerrieben und dreimal durch Dekantieren mit Benzol ausgewaschen. Alsdann giebt man es zusammen mit 50—60 ccm thiophenfreiem Benzol in den Kolben und kocht unter gleichzeitigem Einleiten von Luft während 10 Minuten, um etwaiges Ammoniak zu verjagen. Man beschickt jetzt die Vorlage mit Schwefelsäure und lässt nun 1—2 gr Phenol als Lösung oder ätherisches Öl langsam durch den Scheidetrichter in das siedende Gemisch einfliessen. Der Scheidetrichter wird mit Benzol ausgespült, worauf man wieder einen Luftstrom durch den Apparat leitet. Nach $^5/_4$ Stunden ist alles Ammoniak ausgetrieben, so dass man den Säureüberschuss zurücktitrieren kann.

Das Resultat wird in Prozenten des Phenols oder bei Ölen unbekannter Zusammensetzung als Hydroxylzahl angegeben.

Die Hydroxylzahl ist die Anzahl Kubikcentimeter Normalschwefelsäure, welche zur Neutralisation des aus einem Gramm Substanz entwickelten Ammoniaks nötig sind.

Die Öle müssen frei von Alkoholen und Wasser sein, ev. ist das ursprüngliche Öl in Benzollösung mit geschmolzenem Natriumacetat zu trocknen.

6) *Bestimmung der Phenoläther, der Methylzahl.*

Die Phenoläther werden behufs quantitativer Bestimmung mit Jodwasserstoffsäure zerlegt. Das hierbei freiwerdende Jodmethyl wird in alkoholischer Silberlösung aufgefangen und durch Wiegen des abgeschiedenen Jodsilbers oder durch den Verbrauch an titrierter Silberlösung bestimmt.

Der verwendete Apparat[1]) ist in folgender Weise zusammengesetzt:

Ein Fraktionskölbchen von 30—35 ccm Inhalt steht in Verbindung mit einem gleichsam als Rückflusskühler angeordneten Waschapparat (Prinzip wie beim Kaliapparat). Letzterer besteht aus drei übereinander angeordneten Kugeln, von denen die oberste und mittelste durch einen Heber verbunden sind, während die untere durch einen Rohransatz bis nahe an den höchsten Punkt der zweiten Kugel reicht. Der Kugel-Apparat steht in einem mit Wasser von 50—60° gespeisten Behälter. Die Gase, welche aus ihm entweichen, gelangen nach einem als Vorlage dienenden Fraktionskolben, dessen Ableitungsrohr in einen kleinen Kolben führt.

Der Kugelapparat wird in der Weise gefüllt, dass man die Lösung in die Vorlage bringt und durch Luftkompression in denselben hebt. Als Waschflüssigkeit dient eine wässerige Suspension von $^1/_4$—$^1/_2$ gr amorphen Phosphors oder besser eine Lösung von je einem Teil Natriumbicarbonat und arseniger Säure in 10 Teilen Wasser.

Die Vorlage wird mit 5 ccm einer 40%igen Silberlösung und 50 ccm Alkohol beschickt, der Kolben mit 1 ccm Silberlösung und 100 ccm Alkohol. Man kann aber auch mit Salpetersäure versetzte $\frac{n}{10}$ Silberlösung vorlegen, um alsdann das nicht gefällte Silber mit Rhodanlösung zurück zu titrieren.

Die Methoxylbestimmung ist in folgender Weise auszuführen:

0,2—0,3 gr Substanz und 10 ccm Jodwasserstoffsäure v. spez. Gew. 1,70, welcher 8% Eisessig zugesetzt wurden, werden in dem Fraktionskölbchen im Glycerinbad erwärmt. Gleichzeitig leitet man einen langsamen Kohlensäurestrom durch den Apparat. Das Erhitzen wird 2 Stunden lang fortgesetzt. Die entweichenden Jodmethyldämpfe werden

---

[1]) Siehe Chem. Zeitg. 13 (1889), 872, 1087; 14, 1767.

in dem Kugelapparat von Jod und Jodwasserstoff befreit und gelangen alsdann zur Silberlösung, aus welcher sie Jodsilber fällen. Die vorgelegten Flüssigkeiten werden dekantiert, um die Niederschläge für sich erst durch Dekantieren mit 30 ccm Wasser auszuwaschen und dann mit 20 ccm 50%iger Salpetersäure zu erwärmen. Die abgegossene, alkoholische Lösung wird mit Wasser auf ca. 300 ccm verdünnt und nach Zusatz von einigen Tropfen Salpetersäure durch Abdampfen eingeengt. Der Rückstand wird mit warmem Wasser verdünnt, worauf man die gesamten jodsilberhaltigen Flüssigkeiten filtriert und die Menge des Jodsilbers bestimmt.

Sollen Äthoxylbestimmungen gemacht werden, so ist die Kühlflüssigkeit auf 70° zu erhitzen.

100 T. Jodsilber = 13,20 T. OCH_3.
= 6,38 T. OC_2H_5.

Die Methylzahl giebt an, wieviel mgr Methyl 1 gr Substanz mit Jodwasserstoff abspaltet. Äthyl-, Propyl- oder Isopropyl werden als Methyl in Rechnung gesetzt.

7) *Bestimmung des Gehaltes an ätherischem Öl in Rohmaterialien.*

10 gr genügend zerkleinertes Material aus einer guten Durchschnittsprobe werden unter Zusatz von 500 ccm Wasser oder nachdem man bloss die Substanz mit 10 ccm Wasser quellen liess, mit Wasserdampf abdestilliert bezw. ihres Ölgehaltes beraubt. Gehen bei der Destillation Öltropfen nicht mehr über, so sättigt man das Destillat mit Kochsalz und schüttelt es viermal mit wenig Äther (50 und 3 × 20 ccm) aus und lässt den Äther abdunsten. Der Rückstand wird im Luftbad oder besser im Vacuumexsiccator getrocknet und hierauf gewogen.

B. Bestimmung der physikalischen Eigenschaften ätherischer Öle.

1) *Spezifisches Gewicht, optisches Drehungsvermögen, Brechungsvermögen.*

Die Bestimmung dieser Eigenschaften werden in der bereits angegebenen Weise vorgenommen.

Das spezifische Gewicht giebt nur selten einen analytisch verwertbaren Anhalt. Zu den Bestimmungen dienen die Sprengel'schen Pyknometer.

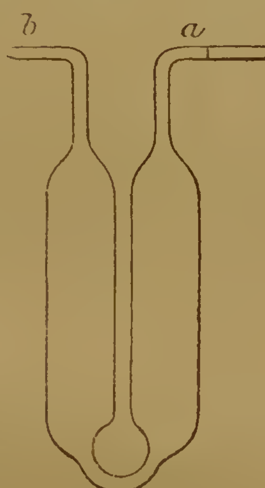


Fig. 16.

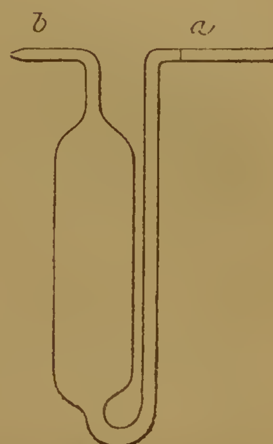


Fig. 17.

Das optische Drehungsvermögen wird bei dunklen Ölen in kurzen Röhren von 50 bezw. 20 mm Länge bestimmt. Das spezifische Drehungsvermögen berechnet sich nach der Formel:

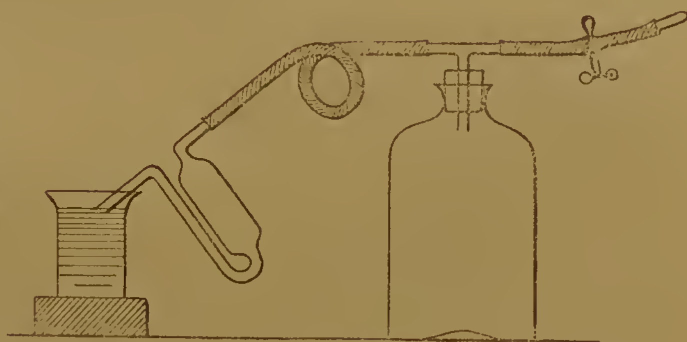


Fig. 18.

$$[\alpha]_D = \frac{\alpha}{l \cdot d}$$

Hierbei ist α der bei Natriumlicht direkt abgelesene Drehungswinkel, l die Rohrlänge 100 mm, d das spezifische Gewicht des Öles.

Zur Prüfung der Öle auf Reinheit und Zusammensetzung wird häufig das Öl fraktioniert und in seinen Fraktionen auf Änderungen des Drehvermögens untersucht.

Bezüglich der Bestimmung des Brechungsvermögens siehe Seite 502.

2) *Erstarrungspunkt.*

Bei gewissen Ölen, z. B. Anis-, Sternanis-, Fenchel- und Rautenöl zeigt ein hoher Erstarrungspunkt einen grossen Gehalt an wirksamem Bestandteil an.

Zur Bestimmung des Erstarrungspunktes dient, ähnlich wie bei Molekulargewichtsapparaten, ein Glascylinder, welcher von einem Luftmantel umgeben ist und in ein Kühlgefäss eingesetzt ist. In den Cylinder bringt man eine 5 cm hohe Schicht klaren Öles, befestigt hierauf das Thermometer freischwebend in der Flüssigkeit an einem Deckel und unterkühlt nun mit Wasser und Eis (bei Anisöl) oder mit Eis und Kochsalz (bei Fenchelöl). Man unterkühlt unter Vermeidung von Erschütterungen 10° und bringt dann das Öl durch Reiben der Gefässwand mit dem Thermometer oder durch feste Substanz (z. B. Anethol) zum Krystallisieren. Die Temperatur steigt während des Festwerdens und Rührens schnell; das Maximum wird als Erstarrungspunkt bezeichnet. Die Ablesung erfolgt auf halbe Grade genau.

Erstarrungspunkte einiger Öle:

Anisöl	normal	zwischen	15—19°
Sternanisöl	„	„	14—18°
Fenchelöl	„	„	3—6°
Rautenöl	„	„	8—10°.

3) *Siedeverhalten und fraktionierte Destillation.*

Die ätherischen Öle werden als Gemenge verschiedener Körper in ihrer Zusammensetzung durch quantitativ ausgeführte fraktionierte Destillationen erkannt.

Diese Destillation wird in Kölbchen (6 cm Durchmesser) mit einem Fraktionieraufsatz von drei verschieden weiten (3,5, 3, 2,5 cm Durchmesser) Kugeln vorgenommen. Die Substanzen, welche über 200° sieden, sind im Vacuum abzudestillieren. Esterhaltige Öle werden erst der

Verseifung unterworfen, da Ester leicht Säure abspalten, die auf Bestandteile des Öles einwirken kann.

Zur Prüfung von Citronenöl, Rosmarinöl, Spiköl werden z. B. von 50 ccm Öl 5 ccm abdestilliert, so dass pro Sekunde ein Tropfen fällt. Das Destillat wird auf Drehvermögen (z. B. + 60°, 3°, 0°45′ etc. Drehungswinkel) geprüft, da ein fälschender Terpentinölzusatz starke Linksdrehung bewirkt.

4) *Löslichkeit.*

Durch Bestimmung der Löslichkeit in 70%igem Alkohol wird ein Zusatz von Terpentinöl, Petroleum oder fettem Öl leicht erkannt. Man verdünnt zu diesem Zwecke 0,5—1 ccm Öl in einem Messcylinder mit Alkohol, bis Lösung eintritt.

Zwischenprodukte für die Anilinfarbenfabrikation.

Dimethylanilin wird durch Erhitzen von Anilin (Blauöl) mit Methylalkohol und Salzsäure im Autoclaven auf eine Temperatur von 230° dargestellt. Die Methylierung des Anilins kann auch mit Chlormethyl in Gegenwart von Alkali vorgenommen werden. Aus den alkalischen Reaktionsgemischen wird die Base mit Wasserdampf abdestilliert und hierauf rektifiziert.

Das Handelsprodukt ist sehr rein; es enthält nur 0,25 bis 1,5% Monomethylanilin.

Benzaldehyd entsteht durch Einwirkung von Kalkmilch auf Benzalchlorid bei erhöhter Temperatur und unter Druck:



$$C_6H_5CHCl_2 + Ca(OH)_2 = C_6H_5 . CHO + CaCl_2 + H_2O.$$

Das Rohprodukt wird durch Umlösen in Bisulfitlösung rein erhalten.

Anilinöle werden in „*Blauöle*“, reines Anilin, und in „*Rotöle*“, Gemische von Anilin mit Toluidinen, eingeteilt.

Blauöl erhält man durch Reduktion von Nitrobenzol mit Eisen und wenig Salzsäure.

Das Anilin wird nach dem Neutralisieren mit Kalk-

milch abdestilliert und behufs Reinigung rektifiziert. Die Handelsware ist 98—98,5%ig; sie enthält neben Wasser nur 0,5% Verunreinigungen, da sie sonst nicht mehr in Säuren klar löslich sein würde. Von gutem Blauöl sollen 97—98% innerhalb 1—1½ Graden überdestillieren.

Anilinsalz wird durch Neutralisation von Anilin mit Salzsäure erhalten. Das Chlorhydrat lässt man aus dem Reaktionsgemische auskrystallisieren, um es alsdann durch Ausschleudern von der Mutterlauge zu trennen, aus welcher man die Base wieder mit Kalk freimacht.

Toluidin erhält man durch Reduktion der Nitrotoluole, ein Gemisch von Ortho- und Paraverbindung neben wenig Metanitrotoluol.

Rotöl wird durch Reduktion des Nitroproduktes aus 50%igem Benzol oder durch entsprechendes Mischen von Blauöl und Toluidin rein erhalten.

Das Rotöl soll für die Fuchsinschmelze nach dem Arsensäure- (I) oder dem Nitrobenzolverfahren (II) folgende Zusammensetzung haben, nämlich 1 Mol. Anilin auf 2 Mol. Toluidin:

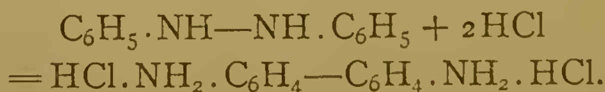
I. 22% Anilin, 58% o-Toluidin, 20% p-Toluidin,

II. 20% Anilin, 80% Toluidin oder 45% Anilin und 55% Toluidin,

je nachdem Nitrobenzol oder Nitrotoluol zur Schmelze verwendet wird.

Rotöl soll ein spezifisches Gewicht von 1,006—1,009 bei 15° besitzen und zwischen 182—198° nahezu vollständig übergehen, also frei von Xylidin sein.

Benzidin erhält man durch Reduktion von Nitrobenzol mit Zink in alkalischer Lösung. Aus dem Reaktionsgemisch wird das Zinkoxyd mit Salzsäure ausgezogen, worauf man das Reduktionsprodukt, Hydrazobenzol durch Kochen mit Salzsäure in Benzidin umlagert:



$$C_6H_5 . NH—NH . C_6H_5 + 2 HCl$$
$$= HCl . NH_2 . C_6H_4—C_6H_4 . NH_2 . HCl.$$

Die Benzidinlösung fällt man mit Schwefelsäure und filtriert den Krystallbrei, welcher nach dem Auswaschen als Paste in Handel kommt, ab.

In ähnlicher Weise werden *Tolidin*, *Dianisidin* und *Äthoxybenzidin* durch Reduktion von Nitrotoluol, o-Nitroanisol und o-Nitrophenetol ($C_6H_4NO_2.OCH_3$, $C_6H_4NO_2.OC_2H_5$) gewonnen.

Naphtylamin-, *Naphtol-* und *Amidonaphtolsulfosäuren* werden durch Sulfurieren der Naphtylamine oder Naphtole und durch Schmelzen von Naphtylamindi- oder -trisulfosäuren mit Alkali bezw. Einwirkung von Säuren auf Naphtylendiaminsulfosäuren gewonnen. Unlösliche oder schwerlösliche Sulfosäuren können direkt durch Eingiessen des Reaktionsgemisches in Kochsalz- oder Natriumsulfatlösung abgeschieden werden. Lösliche Produkte werden durch Kalken des Reaktionsgemisches von der überschüssigen Schwefelsäure befreit und auf Zusatz von Sodalösung als Natriumsalze abfiltriert und durch Eindampfen gewonnen.

Von Monosulfosäuren sind nur diejenigen der Naphtole löslich in Wasser, Disulfosäuren sind sämtlich mehr oder weniger leicht löslich.

Die grosse Auswahl der technisch dargestellten Naphtalinderivate ist nötig für die Herstellung von Farbstoffen in geeigneter Farbennuance, Echtheit, Löslichkeit und Diazotierbarkeit.

Salicylsäure wird durch Erhitzen von Phenolnatrium mit Kohlensäure unter Druck auf eine Temperatur von 120—140° erhalten.

Phenol gewinnt man aus dem Carbolöl der Teerdestillation. Der Fraktion von 230—250° werden die Phenole mit Natronlauge entzogen. Aus der Lauge fällt Schwefelsäure eine rohe 50%ige Carbolsäure, welche durch wiederholte Destillation von Kresolen und Xylenolen befreit wird. Behufs Reinigung lässt man die Carbolsäure

krystallisieren und trennt das reine Phenol durch Ausschleudern von der Mutterlauge.

Handelsware ist reines Phenol, 99%ig, sowie 15—20, 25—30, 50—60 und 90%ige rohe Carbolsäure.

Anthracen wird aus der höchstsiedenden Fraktion des Steinkohlenteers durch Ausschleudern und Auspressen in heizbaren, hydraulischen Pressen gewonnen. Dieses 25—30%ige Rohanthracen wäscht man mit Solventnaphta, Paraffinöl oder Aceton und destilliert alsdann den Rückstand mit überhitztem Wasserdampf.

Das Rohanthracen des Handels wird in Qualität „A" (40—45%ig) und „B" geliefert. Letztere enthält neben Paraffin und anderen Kohlenwasserstoffen wesentlich mehr Methylanthracen, welches die Nuance des daraus hergestellten Alizarins schädigt.

Anthrachinon erhält man durch Oxydation von Anthracen mit kochender 5—10%iger Kaliumbichromatlösung unter Zusatz von Schwefelsäure. Hierbei werden die Verunreinigungen zerstört oder in Sulfosäuren übergeführt. Das Anthrachinon wird in der Kälte abfiltriert. Es ist meist 95%ig.

Untersuchung der Zwischenprodukte.

1) *Dimethylanilin.*

a) Siedeverhalten.

100—200 ccm der Probe werden aus einem Fraktionskolben mit Kühlröhre langsam und gleichmässig abdestilliert. Man liest die Temperatur ab, wann der erste Tropfen Destillat fällt, und trennt oder notiert die Ölmengen, welche von Grad zu Grad übergehen. Als Vorlage dient ein Messcylinder, als Thermometer ein solches mit $^1/_5$ oder $^1/_{10}$ Gradteilung. Eine 100 ccm-Probe wird in einer halben Stunde abdestilliert. Nachstehend ist das Siedeverhalten eines Öles mit 1% und 0,5% Methylanilin angegeben:

1) Barometerstand 748 mm		2) 742 mm	
192,2°	15,0 ccm	192,25°	5 ccm
3	30 ccm	3	52 ccm
5	70 ccm	35	75 ccm
6	76 ccm	45	86 ccm
7	82 ccm	6	93 ccm
193,0	87 ccm		
193,5	92,5 ccm		

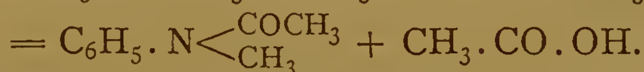
b) Bestimmung von Monomethylanilin.

30 gr Probe werden unter Eiszusatz in 80 gr konz. Salzsäure und 500 ccm Wasser gelöst und hierauf mit einer Lösung von 38 gr Natriumnitrit versetzt. Nach einiger Zeit schüttelt man die Flüssigkeit mit Äther aus, verdunstet die ätherischen Auszüge und trocknet das Nitrosamin über Schwefelsäure. Dessen Gewicht mit 0,786 multipliziert giebt die in 30 gr Probe enthaltene Menge Monomethylanilin.

Man kann auch gleiche Volumina z. B. 4 ccm von Dimethylanilin (ev. getrocknet) und Essigsäureanhydrid vermischen und misst die Temperaturänderung, welche durch die Reaktionswärme des entstehenden Acetylproduktes beim Vermischen der gleich warmen Flüssigkeiten bedingt wird.



$$C_6H_5.NHCH_3 + CH_3CO.O.CO.CH_3$$



$$= C_6H_5.N{<}^{COCH_3}_{CH_3} + CH_3.CO.OH.$$

1 Grad Temperaturerhöhung entspricht einem Gehalte von 0,5% Monomethylanilin.

2) *Benzaldehyd.*

a) Spezifisches Gewicht und Siedeverhalten.

Das spezifische Gewicht betrage 1,052—1,055. Die Probe soll, im Wasserstoffstrom destilliert, vollständig zwischen 176—180° überdestillieren.

b) Bestimmung der Benzoesäure.

50 ccm Aldehyd werden mit 10 ccm Normalalkali,

Wasser und Phenolphtalein geschüttelt, worauf man den Alkaliüberschuss zurücktitriert.

$$1 \text{ ccm } \frac{n}{1} \text{ NaOH} = 0{,}122 \text{ gr } C_6H_5.CO.OH.$$

3) *Blauöl.*

Bestimmung des spezifischen Gewichtes, Siedeverhaltens und Wassergehaltes.

100 ccm Probe werden wie unter 1) abdestilliert. Die ersten 10 ccm Destillat fängt man in einem engen, graduierten Cylinder von 15 ccm auf und schüttelt sie mit 1 ccm gesättigter Kochsalzlösung durch. Die Volumveränderung wird abgelesen. (E = 0,3% H_2O.) Es sollen im übrigen 80% des Öles innerhalb eines halben Grades übergehen.

Das spezifische Gewicht (1,0265—1,027 bei 15°) wird im Destillat bestimmt.

4) *Anilinsalz.*

a) Feuchtigkeit.

5 gr Salz werden im Exsiccator getrocknet. Der Wassergehalt betrage nicht mehr als 1%.

b) Anilingehalt.

Eine abgewogene Probe wird mit $\frac{n}{10}$ Alkalilauge und Phenolphtalein titriert.

c) Freie Säure.

5 gr Salz werden in 10 ccm Wasser gelöst und nach Zusatz einiger Tropfen Krystallviolettlösung mit $\frac{n}{10}$ wässeriger Anilinlösung titriert. Zweckmässig titriert man gleichzeitig eine Probe reinen Salzes.

5) *Technisches Toluidin.*

a) Siedeverhalten.

Technisches Toluidin soll vollständig zwischen 195—198° überdestillieren.

b) Bestimmung des Gehaltes an Paratoluidin.

Aus einem Gemische der Toluidine kann die Paraverbindung als ätherunlösliches Oxalat abgetrennt werden.

0,2—0,4 gr Basengemisch werden in 80—100 ccm Äther gelöst und mit einer ätherischen Lösung (3 gr krystallisierte Oxalsäure im Liter enthaltend) von Oxalsäure im Überschuss versetzt. Das ausgefällte Oxalat wird abfiltriert, mit Äther ausgewaschen und in einem abgemessenen Volumen $\frac{n}{10}$ Natronlauge gelöst. Man titriert alsdann unter Zusatz von Lackmuslösung mit $^1/_{10}$ Normalsäure zurück, und kann die Oxalsäure- sowie Toluidinmenge berechnen.

Der hierbei verwendete Äther muss über Natrium abdestilliert und völlig frei von Alkohol sein.

6) *Rotöl.*

a) Siedeverhalten.

b) Bestimmung des Anilingehaltes.

Anilin giebt mit Brom Tribromanilin, während Toluidine nur Dibromderivate liefern. Man kann also nach Titration der Probe mit einer Bromierungslauge von bekanntem Anilintiter die Zusammensetzung des Gemisches in Analogie zu anderen indirekten Bestimmungen berechnen.

Als Bromierungslauge dient eine Kaliumbromidbromatlösung, welche in folgender Weise zu bereiten ist:

53 gr Brom werden in eine Lösung von 37 gr Kalihydrat (100%) in 125 gr Wasser eingetragen. Man kocht mässig während 2—3 Stunden und füllt alsdann zum Liter auf. Die Lösung darf kein Hypobromit enthalten. Beim Ansäuern der Lösung wird Brom frei und zwar nach der Gleichung:



$$5Br' + BrO_3' + 6H^{\cdot} = 6Br + 3H_2O.$$

Behufs Titerstellung und Analyse werden 1,5—2 gr Öl in 100 ccm Bromwasserstoffsäure von 1,45—1,48 spez. Gew. und 1000 ccm Wasser gelöst, worauf man Bromierungslauge einfliessen lässt, bis eine Probe der Flüssigkeit Jodkaliumstärkepapier bläut.

Aus dem Ergebnis der Titration berechnet man Anilinmenge und -gehalt nach den Formeln:

$$x = 2{,}3777\, b \cdot c - 1{,}3777\, a; \quad \% = \frac{x \cdot 100}{a}.$$

Hierbei sind: a das Gewicht des Öles, b die Anzahl der verbrauchten Kubikcentimeter Bromlösung, c der gegen reines Anilin eingestellte Titer.

c) Bestimmung des Paratoluidingehaltes.

Der Gehalt eines Rotöles an Paratoluidin wird in der Weise bestimmt, dass man aus einer konzentrierten, salzsauren Lösung des Öles Anilin und Paratoluidin als Oxalate fällt und durch Filtration von der Lösung der Orthoverbindung trennt. In den Oxalaten wird wie unter b) der Anilin- und damit indirekt der Paratoluidingehalt bestimmt.

100 gr Öl werden mit 106 gr möglichst schwefelsäurefreier Salzsäure (20° Bé = 31% HCl) vermischt und sofort mit einer bereit gehaltenen, fast siedenden Lösung von reiner Oxalsäure in der zehnfachen Menge Wasser versetzt. Die nötige Oxalsäuremenge ist vorher durch Versuch festzustellen. Bei den Analysen ist alsdann, je nach dem Anilingehalte der Öle, ein Überschuss von 10—20 gr Säure zu nehmen. Die Oxalatlösung lässt man unter Umrühren erkalten und 48 Stunden stehen. Die Oxalate werden dann abgesaugt, dreimal mit je 25 ccm Wasser gewaschen und in heisse Kalilauge (100 ccm Kalilauge von 45° Bé und 200 ccm Wasser) eingetragen. Das ölige Gemisch der Basen wird zur Wägung gebracht. In einer mit Ätzkali getrockneten Probe wird der Anilingehalt nach b) bestimmt.

Dem hiernach berechneten Gehalte an Paratoluidin ist eine empirisch ermittelte Konstante von + 2,00 zuzurechnen. Es ist ferner zu berücksichtigen, dass man bei sehr anilinarmen Toluidinen den Toluidintiter der Bromierungslaugen den Berechnungen zu Grunde zu legen hat.

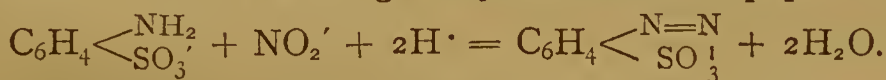
d) Berechnung des Gehaltes an Orthotoluidin.

Der Gehalt des Rotöles an Orthotoluidin wird als Restbetrag gefunden.

7) *Benzidin, Tolidin, Dianisidin, Naphtylaminsulfosäuren.*

Die Diazotierbarkeit der Amidogruppe dieser Verbindungen ermöglicht ihre quantitative Bestimmung. Die Nitritlösung kann hierbei gegen Permanganat oder sulfanilsaures Natron eingestellt werden. Letzteres ist empfehlenswerter, da auf diese Weise unter gleichen Bedingungen der Titer ermittelt wird.

Behufs Titerstellung der Nitritlösung löst man 2 gr reines sulfanilsaures Natron ($NH_2 . C_6H_4 . SO_3Na + 2H_2O$) in ca. 500 ccm Wasser, fügt 10 ccm Salzsäure hinzu und lässt Nitritlösung zulaufen, bis eine Probe der Flüssigkeit eine bleibende Blaufärbung auf Jodkaliumstärkepapier zeigt.



$$C_6H_4<^{NH_2}_{SO_3'} + NO_2' + 2H^{\cdot} = C_6H_4<^{N=N}_{SO_3} + 2H_2O.$$

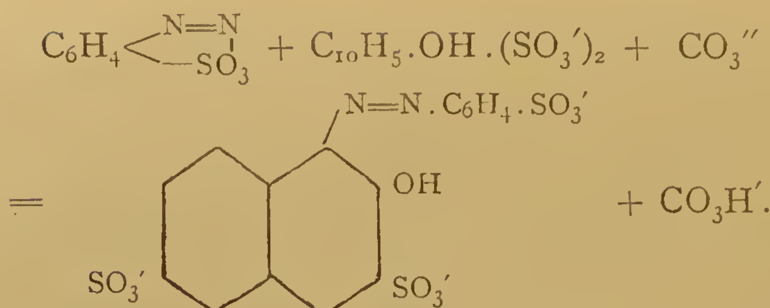
In gleicher Weise werden die übrigen Amidoverbindungen diazotiert und bestimmt. Man hat nur darauf zu achten, dass manche Verbindungen sehr schwer diazotierbar sind und daher möglichst fein verteilt werden müssen; ev. löst und fällt man nochmals die zu untersuchende Probe. Ist die Diazoverbindung leicht zersetzlich, so ist eine entsprechende Eismenge in die Flüssigkeit zu geben.

Die Molekulargewichte der hier in Betracht kommenden Verbindungen sind:

Benzidin	184	Naphtylaminsulfosäure	223; Na-salz 245.
Tolidin	212	Naphtylamindisulfosäure	303; Na-salz 347.
Dianisidin	244	Amidoazotoluol	225.

8) *Naphtolsulfosäuren.*

Naphtolsulfosäuren vereinigen sich bei Gegenwart von Soda mit Diazoverbindungen zu Farbstoffen, z. B. Diazo-Sulfanilsäure und -R-salz (2 Naphtol 3.6-disulfosaures Natron).



Alle ähnlichen Reaktionen, welche vollständig verlaufen, ermöglichen eine quantitative Bestimmung der Komponenten, indem letztere durch Diazolösung von bekanntem Gehalt als Farbstoff aus der Lösung gefällt bezw. in einen solchen übergeführt werden. Als Diazolösung von normalem Gehalt können dienen: Paranitranilin, Paratoluidin, Xylidin, sulfanilsaures Natron etc.

Die Bestimmung wird in folgender Weise ausgeführt: Zur Herstellung der Diazolösung, z. B. $\frac{n}{10}$ Diazobenzolsulfosäure löst man 23,1 gr sulfanilsaures Natron in 500 ccm Wasser auf und diazotiert nach Zusatz von 30 ccm konz. Salzsäure und Eis mit Normalnitritlösung (100 ccm). Ein etwaiger Überschuss an salpetriger Säure kann auch mit Harnstoff entfernt werden. Man füllt nun die Lösung im Messkolben mit Eiswasser zu einem Liter auf und hält die Lösung kühl.

Von der zu untersuchenden Naphtolsulfosäure werden 50 gr im Liter gelöst. 100 ccm Lösung werden in einem starkwandigen Becherglase mit Wasser (ca. 1 Ltr.) und Eis sowie 30 gr krystallisierter Soda versetzt, worauf man unter gutem Umrühren die Diazolösung zulaufen lässt. Auf die Endreaktion, den völligen Verbrauch der Naphtolsulfosäure, prüft man nach zeitweisem Zusatz von etwas Kochsalz. Der Farbstoff ballt sich hierbei zusammen und man kann nun eine Probe der Flüssigkeit auf Filtrierpapier im Auslauf mit Diazolösung prüfen, bezw. sich ein Urteil über die noch vorhandene Menge des Komponenten bilden. Durch

eine zweite Titration, wenn dies nötig ist, kann der Endpunkt scharf eingestellt werden.

Schwer kombinierende Säuren können nach dieser Methode nicht untersucht werden.

9) *Salicylsäure.*

1 gr der bei 50—60° getrockneten Säure wird mit 90%igem Alkohol zu 100 ccm gelöst. 10 ccm der Lösung titriert man mit $\frac{n}{10}$ Alkalilauge.

1 ccm $\frac{n}{10}$ KOH = 0,0138 gr Salicylsäure.

10) *Phenol.*

Phenol wird ähnlich wie Anilin mit Brom in Tribromphenol übergeführt und ist auf Grund dieser Reaktion quantitativ bestimmbar:



$$C_6H_5.OH + 6Br = C_6H_2Br_3.OH + 3H^{\cdot} + 3Br'.$$

Als Lösungen dienen $\frac{n}{20}$ Bromkaliumlösung (5,956 gr KBr im Liter), $\frac{n}{100}$ Kaliumbromatlösung (1,6711 gr $KBrO_3$ im Liter), $\frac{n}{10}$ Thiosulfatlösung und 12,5%ige Jodkaliumlösung.

Die Ausführung der Analyse und die Titerstellung ist folgende:

25—30 ccm Phenollösung (1 : 1000) werden in einem Messkolben (250 ccm) mit eingeschliffenem Glasstöpsel mit je 50 ccm Bromid- und Bromatlösung sowie 5 ccm konz. Schwefelsäure versetzt und nach sofortigem Schliessen kräftig durchgeschüttelt. Nach 10—15 Minuten fügt man 10 ccm Jodkaliumlösung hinzu, schüttelt um und titriert das abgeschiedene Jod und damit den Bromüberschuss mit Thiosulfatlösung zurück. Der Indikator wird hierbei erst gegen Ende zugesetzt.

Die Phenolmenge berechnet man aus der Anzahl der thatsächlich verbrauchten Kubikcentimeter $\frac{n}{10}$ Thiosulfat-

lösung, welche sich aus der Titerstellung der Bromid-Bromatlösung ergiebt.

Die *Carbolsäurepräparate* werden behufs Untersuchung mit Natronlauge vom spez. Gew. 1,079 geschüttelt, um das Volumen der Nichtphenole festzustellen. Man schüttelt 10 Vol. Carbolsäure mit 90 Vol. Natronlauge.

11) *Anthracen.*

Anthracen wird als Anthrachinon zur Wägung gebracht. Die Oxydation des Anthracens wird in folgender Weise ausgeführt:

In einem Kolben (500 ccm) mit Steigrohr wird 1 gr Anthracen mit 45 ccm Eisessig auf dem Sandbad zum Sieden erhitzt. Man lässt in das siedende Gemisch eine Lösung von 15 gr krystallisierter Chromsäure in je 10 ccm Eisessig und Wasser mittels eines Kapillarhebers einfliessen. Der Zusatz der Chromsäurelösung soll ca. 2 Stunden in Anspruch nehmen. Die Chromsäurelösung befindet sich in einem Reagensglas (von 50 ccm Inhalt), welches von der Kühlröhre mitgetragen wird. Ist die gesamte Chromsäuremenge zugesetzt worden, so kocht man noch 2 Stunden. Hierauf lässt man das Gemisch 12 Stunden lang stehen, fügt dann 400 ccm Wasser hinzu und filtriert das abgeschiedene Anthrachinon, $C_6H_4<{}^{CO}_{CO}>C_6H_4$, ab. Der Niederschlag wird auf dem Filter nacheinander mit kaltem, mit kochendem, schwach alkalischem und mit kochendem, reinem Wasser ausgewaschen. Die letzten alkalischen Waschwässer sollen beim Ansäuern klar bleiben.

Der ausgewaschene Niederschlag wird vom Filter gelöst und zusammen mit den vom Filter abgespritzten Anteilen in einer tarierten Porzellanschale bei 100° bis zur Gewichtskonstanz getrocknet, um so das Gewicht an Rohanthrachinon zu erfahren. Letzteres wird alsdann mit 10 gr rauchender Schwefelsäure von 68° Bé während 10 Minuten auf 110° erhitzt. Nach Verlauf von 10—12 Stunden giesst

man das Gemisch in ca. 200 ccm Wasser und filtriert nach dem Erkalten, wie oben angegeben, ab. Man kann so das Gewicht an Reinanthrachinon bestimmen.

Umrechnungsfaktor: 0,8558.

12) *Anthrachinon.*

Das für die Darstellung von Alizarin verwendete Anthrachinon ist meist sehr rein. Man bestimmt seinen Reinheitsgehalt durch Kochen einer Probe mit Chromsäurelösung und Salpetersäure, welche Reinigungsmethode auch für die Anthracenbestimmung verwendet werden kann.

Anilinfarben.

Die Anilinfarben werden ausschliesslich durch Probefärben hinsichtlich ihres färbereitechnischen Wertes quantitativ untersucht, da sie als Handelsmarken nur einen bestimmten Prozentsatz an Farbstoff enthalten. Die meisten der Anilinfarben sind 20—50%ige Mischungen mit Zusätzen von Dextrin, Soda, Kochsalz, Glaubersalz oder Zucker, je nachdem sie für Druckereien, Färbereien oder für das Färben von Genussmitteln dienen. Besonders schwer lösliche Farbstoffe, z. B. Alizarinfarben, werden in feiner Verteilung als 20%ige Paste in den Handel gebracht. Die Zusätze sind also Hilfsstoffe der Färberei und Druckerei und ausserdem dazu bestimmt, bei dem Einzelgebrauch ein besseres Dosieren zu ermöglichen. Reine Farbstoffe werden nur der Transportkosten wegen oder für den Zwischenhandel geliefert.

Der eigentliche Verkaufswert der Anilinfarben wird stets in Bezug auf ein vereinbartes Muster, den „Stamm", dessen Nuance, Farbstärke, Löslichkeit und Aspekt allein massgebend sind, bemessen. Die Farbstoffe werden entweder durch Mahlen und Mischen in Kugelmühlen mit Hilfe der Zusätze konform dem Stamm eingestellt oder als Stückware durch Eindampfen der Lösung von erfahrungsgemäss nötigen Mengen Farbstoff und Zusätzen und

Zerkleinern des Rückstandes gewonnen. Die Löslichkeit ist stets unter Bezug auf eine Norm als wesentlich zu berücksichtigen. Der Aspekt der Farbmuster wird bei Druckfarben und Lacken in Betracht gezogen, aber auch Färbereiware wird oft noch in handelsüblichem Aussehen verlangt, so dass man die Erzeugnisse mit Farbstofflösungen überfärbt oder direkt mit geringem Gehalt an aspektverbessernden Beimengungen herstellt.

Die Betriebsware, der reine Farbstoff, wird in gleicher Weise geprüft, um einerseits die eigentliche Ausbeute an Erzeugnis festzustellen, andererseits um gleichartiges Material zu einem Posten zu vereinen. Es ist notwendig für das spätere Herstellen von Farbgemischen, Durchschnittsware von bekannten Eigenschaften zu haben; denn die einzelne Operation liefert nicht immer gleich farbstarke Produkte von bestimmter Nuance.

Die quantitative Farbstoffbestimmung wird meist durch Ausfärben auf Wolle vorgenommen, da hierbei auch basische Farbstoffe ohne Verwendung einer Beize untersucht werden können. Soll aber zugleich ein Urteil über die erzielbare Wirkung gegeben werden, so wird man die günstigsten Bedingungen oder die übliche Arbeitsweise wählen.

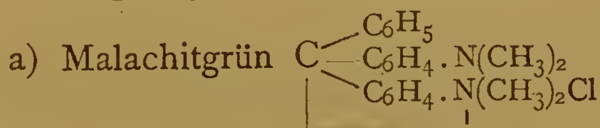
Das Verhalten und die Ausgiebigkeit der Farbstoffe lässt sich durch Ausfärben (gleichprozentiger) charakteristischer Vertreter der einzelnen Gruppen leicht zeigen. Man wird gleiche Volumina von Farbstofflösungen, wie Seite 175 angegeben, bereiten und die zu färbende Ware bei gewöhnlicher Temperatur einbringen, 5 Minuten lang in der Flotte umziehen und dann in einem kochenden Wasserbad rasch erwärmen. Die Zeiten, welche zum mehr oder minder vollständigen Ausziehen des Farbstoffes nötig sind, werden bestimmt. Will man sich hingegen über die günstigsten Färbebedingungen unterrichten, so wird man die Kochdauer, Konzentration und Reaktion der Lösung, Zusätze wie: Essigsäure, Oxalsäure (0,5—2%), Soda,

Pottasche, Seife, Türkischrotöl (1—10%), Kochsalz, Glaubersalz (10—100%) in geeigneter Weise variieren und ev. die nötigen Beizen (Thonerde-, Chrom-, Eisenbeizen etc.) wählen. Die Entscheidung ist eine rein empirische. Die erzielten Ausfärbungen werden bei neuem Material oder Farbstoffen unbekannter Konstitution bezw. Zusammensetzung auf Echtheit gegen gewisse Einwirkungen geprüft.

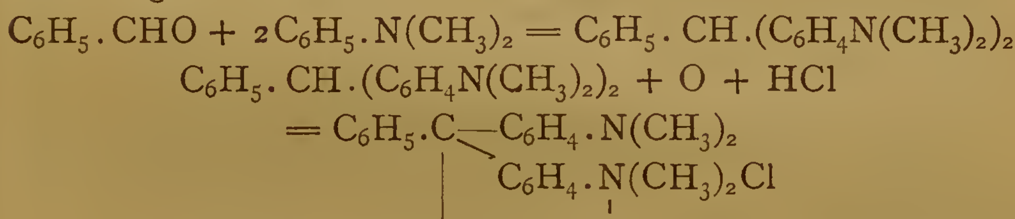
Die wichtigsten Farbstoffgruppen sind folgende:

1) Triphenylmethanfarbstoffe.

a) Malachitgrün



Dieses wird durch Kondensation von Benzaldehyd mit Dimethylanilin und darauffolgendes Oxydieren des Leuko-Malachitgrüns erhalten:



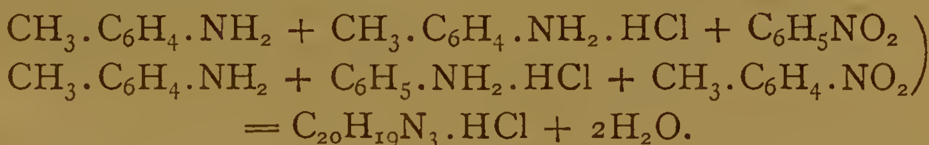
$$C_6H_5.CHO + 2C_6H_5.N(CH_3)_2 = C_6H_5.CH.(C_6H_4N(CH_3)_2)_2$$

$$C_6H_5.CH.(C_6H_4N(CH_3)_2)_2 + O + HCl$$

Säuregrün ist ein Farbstoff der Malachitgrünreihe mit 3 Sulfogruppen.

b) Fuchsin.

Fuchsin wird durch Erhitzen von Rotöl mit Nitrobenzol bezw. Nitrotoluol erhalten:



$$\left.\begin{array}{l} CH_3.C_6H_4.NH_2 + CH_3.C_6H_4.NH_2.HCl + C_6H_5NO_2 \\ CH_3.C_6H_4.NH_2 + C_6H_5.NH_2.HCl + CH_3.C_6H_4.NO_2 \end{array}\right\}$$

$$= C_{20}H_{19}N_3.HCl + 2H_2O.$$

Der Farbstoff ist ein Gemisch von Pararosanilin- und Rosanilinchlorhydrat:



Die methylierten und phenylierten Derivate werden als Methylviolett und Alkaliblau bezeichnet. Letzteres ist ein

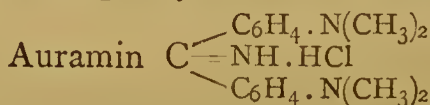
sulfuriertes Produkt, in dessen mit 1—3% Soda versetzter Lösung man die Wolle kocht; den Farbstoff selbst entwickelt man erst durch späteres Einbringen der Wolle in ein Bad von äusserst verdünnter Schwefelsäure. Dieses Verfahren ist nötig, da die Farbstoffsäure unlöslich ist.

c) Eosin.



Die Jodsubstitutionen werden Erythrosine, die Kondensationsprodukte von Phtalsäureanhydrid mit alkylierten m-Amidophenolen als Rhodamine bezeichnet.

2) Diphenylmethanfarbstoffe.



3) Nitrofarbstoffe.

Naphtolgelb S. $C_{10}H_4(NO_2)_2.OH.SO_3Na$.

Dieses wird durch Nitrieren von α-Naphtoltrisulfosäure dargestellt.

4) Azofarbstoffe.

Monoazofarbstoffe.

a) primäre: Azofuchsin und Chromotrop. Kombinationen von Diazoverbindungen mit 1.8-Dioxynaphtalinsulfosäuren.

z. B. Chromotrop 2 R: Anilin-azo-1.8-Dioxynaphtalin-3.6-disulfosäure.

b) gewöhnliche: Chrysoïdin; Anilin-azo-m-Phenylendiamin.

Orangemarken.

Kombinationen von Diazosulfanilsäure und Naphtolen.

Ponceaus- und Bordeauxmarken, z. B. m-Xylidin-azo-2-Naphtol-3.6-disulfosäure = Ponceau R; 1-Naphtylamin-azo-2-Naphtol-3.6-disulfosäure = Bordeau B.

Disazofarbstoffe.

a) primäre, z. B. Benzobraun G: Sulfanilsäure-azo-m-Phenylendiamin-azo-m-Ph'endiamin-azo-m-Ph'endiamin-azo-Sulfanilsäure. (Disazofarbstoff III. Ordnung, erhalten durch Kombination von Bismarckbraun mit Diazosulfanilsäure.)
Naphtolblauschwarz: p-Nitranilin-azo-1.8-Amidonaphtol-3.6-disulfosäure-azo-Anilin. (Diazotiertes p-Nitranilin wird mit H-säure kombiniert; das erhaltene Zwischenprodukt löst man völlig in Soda und rührt dann Diazobenzol ein.)

b) sekundäre, z. B. Biebricher Scharlach = Amidoazobenzolmonosulfosäure-azo-β-Naphtol.
Naphtolschwarz = Naphtylamindisulfosäure-azo-1-Naphtylamin-azo-2-Naphtol-3.6-disulfosäure. (Diazotierte Naphtylamindisulfosäure wird mit 1-Naphtylamin kombiniert, der erhaltene Amidoazonaphtalinfarbstoff wird diazotiert und mit 2-Naphtol-3.6-disulfosäure gepaart.)

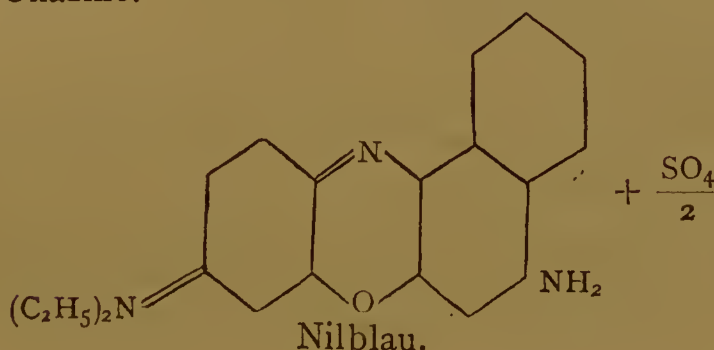
c) gewöhnliche (einkernig), z. B. Bismarckbraun = m. Ph'endiamin-azo-m-Ph'endiamin-azo-m-Ph'endiamin.
(mehrkernig) Benzidinfarbstoffe:

Diazobenzidin kombiniert mit -tolidin:

Salicylsäure	=	Chrysamin (gelb)
Naphtionsäure	=	Congo
1.4-Naphtolsulfosäure	=	Azoblau
H-säure	=	Benzoblau.

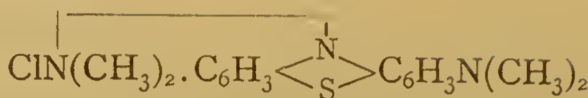
5) Azinfarbstoffe.

a) Oxazine.



Nilblau.

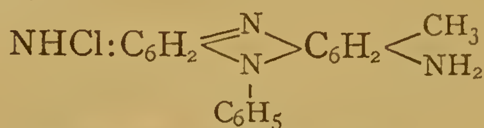
b) Thiazine.



$$ClN(CH_3)_2 . C_6H_3 < {}^{N}_{S} > C_6H_3N(CH_3)_2$$

Methylenblau.

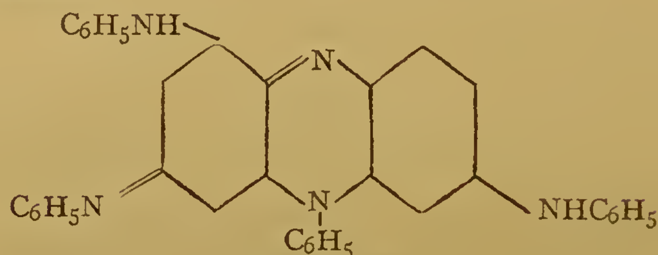
c) Safranine.



$$NHCl : C_6H_2 < {}^{N}_{N} > C_6H_2 < {}^{CH_3}_{NH_2}$$
$$C_6H_5$$

Tolusafranin, Safranin.

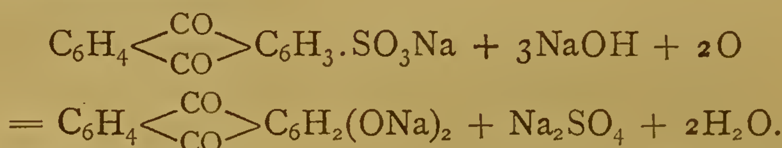
d) Induline.



Echtblau.

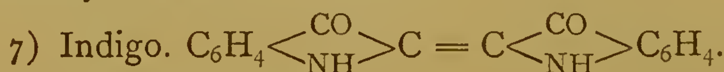
6) Alizarinfarbstoffe.

Alizarin wird durch oxydierendes Schmelzen von Anthrachinonmonosulfosäure erhalten. Als Oxydationsmittel dient Kaliumchlorat:



$$C_6H_4 < {}^{CO}_{CO} > C_6H_3 . SO_3Na + 3NaOH + 2O$$
$$= C_6H_4 < {}^{CO}_{CO} > C_6H_2(ONa)_2 + Na_2SO_4 + 2H_2O.$$

Alizarinbordeaux und -cyanine sind Tetra- und Pentoxyanthrachinone; Alizarinblau ist die Bisulfitverbindung von Dioxyanthrachinonchinolin.



7) Indigo. $C_6H_4 < {}^{CO}_{NH} > C = C < {}^{CO}_{NH} > C_6H_4$.

8) Thiazolfarbstoffe.

Primulin



$$= CH_3 . C_6H_3 < {}^{S}_{N} > C . C_6H_3 < {}^{S}_{N} > C . C_6H_4 . NH_2.$$

9) Schwefelfarbstoffe.

Diese Farbstoffe werden durch Schmelzen eines Gemisches von p.Amidophenol und p.Phenylendiamin oder ähnlicher Verbindungen mit Schwefel erhalten.

Untersuchung der Anilinfarben.

1) *Kolorimetrische Prüfung der Farbstoffe.*

Der Vergleich von Farbstofflösungen hinsichtlich der Farbtiefe ermöglicht nur eine angenäherte quantitative Bestimmung der Farbstoffe, denn selbst bei sonstiger Übereinstimmung kann das Verhalten gegen die Faser, wie dies namentlich bei Gelb, Orange und Scharlach der Fall ist, verschieden sein.

Für die kolorimetrische Messung dürfen nur sehr verdünnte Lösungen (2—5 mg reiner Farbstoff im Liter) verwendet werden, damit die Intensitätsunterschiede deutlich sichtbar sind. Man stellt sich eine Lösung, welche 50 mgr Farbstoff im Liter enthält, her und giebt 10 ccm davon in einen kalibrierten 100-ccm-Cylinder. Letzterer ist direkt neben ein gleichgrosses Gefäss mit der Vergleichslösung gestellt. Man blickt nun von oben auf die beiden Flüssigkeitsschichten und lässt soviel Probelösung durch einen seitlichen Hahn abfliessen, bis die Färbung der beiden Lösungen gleich stark erscheint; ev. geht man von konzentrierteren Lösungen aus. Die Farbkraft der beiden Muster steht im umgekehrten Verhältnis der Flüssigkeitssäulen.

2) *Vergleichende Ausfärbungen.*

Man löst 1 gr festen Farbstoff oder 10—20 gr Paste zu einem Liter und zwar sowohl von dem zu untersuchenden Muster, als von dem Stamm. Färbt man nun in üblicher Weise je 10 gr Wolle oder Baumwolle mit einem bestimmten Volumen Stammlösung und ansteigenden Mengen der Lösung des Musters aus, so lässt sich feststellen, bei welchem Verhältnis der Lösungsvolumina gleich starke Ausfärbungen erhalten werden. Die Stärkedifferenz von Farbstoffen kann hiernach bis auf 1—2% genau bestimmt werden. Bei Ausführung dieser Untersuchungen ist zu beachten, dass Stamm und Muster gleichzeitig und in

übereinstimmender Weise auszufärben sind. Behufs vorläufigen Vergleiches werden die Wollstränge gleichzeitig etwas aus dem Bade gehoben und nebeneinander gehalten. Ist der gleiche Ton in der Färbung erreicht, so wiederholt man die Ausfärbungen an neuem Material, nur setzt man diesmal die ermittelte Menge Lösung auf einmal zu. Ist der Farbstoff völlig ausgezogen, dann wäscht und ringt man die Wolle aus und prüft die getrockneten Probefärbungen, indem man sie nebeneinander glatt zwischen den Fingern ausstreicht und in schräger Stellung gegen das auffallende Licht betrachtet.

Das nötige Volumen an Lösung des Musters kann auch durch direktes Ausfärben mehrerer Proben mit im voraus gewählten Mengen Farbstoff ermittelt werden.

Wird der Farbstoff nicht völlig ausgezogen, so kann man gegen Ende des Ausfärbens Kochsalzlösung hinzusetzen, oder man bringt in die nur teilweise erschöpften Färbebäder neue Wollstränge ein und vergleicht die Nachzüge.

Das Probefärben neuer Farbstoffe wird in zwei Stärken vorgenommen; die schwächere Ausfärbung dient zur Beurteilung von geringen Nuancenunterschieden, die stärkere hingegen giebt einen Anhalt für die Reinheit und Leuchtkraft der Färbungen. Als Vergleichsmuster wird derjenige handelsübliche Farbstoff gewählt, welcher in Nuance, Verwendbarkeit und Preis am nächsten steht.

3) *Prüfung der Ausfärbungen auf Echtheit.*

a) Wasser-, Wasch- und Walkechtheit.

Die Ausfärbung wird längere Zeit in kaltem Wasser liegen gelassen oder $^1/_4$ Stunde bei 50—60° in 0,5%iger Seifenlösung umgezogen, oder zusammen mit weisser Ware in 1%iger Seifenlösung (mit oder ohne Zusatz von 0,1% Soda) geknetet. Es soll hierbei weder die Farbstärke noch der Farbton verändert werden noch ein Auslaufen der Farbe, „Bluten", eintreten.

b) Säure-, Alkali-, Chlor- und Schwefelechtheit.

Baumwollfärbungen werden durch Einlegen in eine Lösung von 5 T. gewöhnlicher Essigsäure in 100 T. Wasser oder durch 15 Minuten langes Kochen in 0,05%iger Schwefelsäure auf Säureechtheit geprüft. Nach dem Waschen und Trocknen werden die Färbungen verglichen.

Wollfärbungen legt man ½ Stunde in Schwefelsäure vom spez. Gew. 1,029—1,037 (4—5° Bé), presst sie dann gut ab und trocknet bei 80—100°. (Carbonisier-Echtheit.)

Alkaliechtheit bestimmt man bei Wollfärbungen, um deren Widerstandsfähigkeit gegen (alkalischen) Strassenschmutz zu prüfen. Die Probe wird mit einer Mischung von gleichen Teilen 10%iger Sodalösung und starken Ammoniaks befeuchtet. Nach dem Trocknen bürstet man den Sodastaub ab und vergleicht Probe und Original.

Chlorecht ist die gefärbte Ware, welche 1 Stunde in Chlorkalklösung von 1,0015—1,0025 spez. Gew. (⅕—⅓° Bé) gelegt, nach dem Umziehen in sehr verdünnter Schwefelsäure (1,005) in der gespülten und getrockneten Probe keine Veränderung zeigt.

Die Schwefelechtheit prüft man durch 12stündiges Einlegen der Probe in eine Lösung schwefliger Säure (4½° Bé) oder besser durch Einhängen der geseiften Ware in eine Schwefelkammer während 6—8 Stunden.

c) Licht- und Wetterechtheit.

Die Probe wird zur Hälfte bedeckt den Einwirkungen des Lichts und Wetters ausgesetzt.

Anhang.

Ausarbeitung und Prüfung analytischer Methoden.

Reaktionen, welche als analytische Methode verwendet werden sollen, müssen ein sicheres Erkennen und ein

hinreichend genaues quantitatives Bestimmen ermöglichen. Die Wahl der Reaktionen wird je nach dem vorliegenden Zwecke zu treffen sein; so kann für den Einzelnachweis einer Substanz in einem Lösungsgemisch nur eine spezifische Eigenschaft dienen. Je weniger aber derartige Reaktionen bestehen, desto mehr wird man darauf angewiesen sein, die Gemengteile systematisch in Gruppen abzusondern, um alsdann im engeren Kreise die eigentliche analytische Operation vorzunehmen. Die Ausführung der Arbeiten im Allgemeinen wird nach Massgabe der bereits früher erwähnten Gesichtspunkte erfolgen. Man wird je nach dem Grade der verlangten Genauigkeit die Methode der qualitativen, direkten, indirekten oder empirischen Bestimmung wählen. In jedem Falle muss Beobachtung und Berechnung ein Resultat mit reichlicher Sicherheit ergeben.

Dieser *beobachtbare Thatbestand* einer analytischen Arbeit oder Methode wird daher zuerst rein empirisch von Fall zu Fall zu prüfen sein.

Man wird zuerst die Reinheit der Reagentien, die Einheitlichkeit der Reaktionsprodukte, ev. deren Reinigung und den Verlauf der Reaktion qualitativ prüfen, ehe die Verluste durch Löslichkeit, Flüchtigkeit und beim Arbeiten bestimmt werden können. Das Resultat der quantitativen Bestimmung ermöglicht hiernach Schlüsse, um schädigende Einflüsse durch Nebenreaktionen mittels zweckmässiger Zusätze (Arbeitsbedingungen) zu entfernen. Sind auf diese Weise die günstigsten Bedingungen an der Hand einer zahlenmässigen Prüfung gewonnen worden, so sind unter Einhaltung eines bestimmten Arbeitsplanes eine Reihe von Beleganalysen auszuführen, welche bei verschiedener Einwage bezw. Zusammensetzung der Substanzen oder selbst bereiteter Mischungen die Genauigkeit und Sicherheit der analytischen Bestimmung zeigen sollen. Die Überrechnung der einzelnen Ergebnisse hat zu berücksichtigen: den Einfluss oder die Fehlerquelle der Einwage auf das Endresultat, der Wäge-

fehler oder der Empfindlichkeit der Messung, der Umrechnung von gewogener auf zu berechnende Substanz, der konstanten Fehler und die nötigen Korrekturen; ferner ist ein umfassender, rechnerischer Vergleich mit den bereits bestehenden Methoden anzustellen.

In ähnlicher Weise sind auch die analytischen Werte, welche auf der Bestimmung der physikalischen Eigenschaften beruhen, zu prüfen. Der Formelausdruck und die Interpolationen werden an der Hand empirisch ermittelter Werte aufgesucht, sofern das Beobachtungsmaterial nicht direkt als solches in tabellarischer Übersicht verwendet werden muss. Der Einfluss der Beimengungen oder die Einschränkung der analytischen Verwertbarkeit sind festzustellen.

Der direkt beobachtbare Thatbestand ist der Ausdruck eines Gleichgewichtszustandes und zwar meist eines inhomogenen, da hierdurch die analytisch wichtige Trennung infolge verschiedenen Aggregatzustandes durchführbar ist. Die Einzelbedingungen dieses Gleichgewichtes sind aber durch die Ionenvorgänge oder bei organischen Verbindungen vorwiegend durch die konstitutionelle Eigenart gegeben. Es kann daher z. B. eine Reaktion anorganischer Verbindungen auf ihren analytischen Wert auch in der Weise geprüft werden, dass man die Bedingungen dieser Gleichgewichtszustände sowie deren Änderungen und damit den *thatsächlichen Reaktionsverlauf* feststellt.

Jede Fällungsreaktion z. B. stellt ein inhomogenes Gleichgewicht dar. Analytisch wichtig ist es nun, zu ermitteln, in welchem Grade die ausgefällten Verbindungen wasserlöslich sind und in welcher Weise ihre Löslichkeit durch die Gegenwart von Elektrolyten beeinflusst wird.

Die Löslichkeit der sogenannten unlöslichen Salze bestimmt man in der Weise, dass man diese als feines Pulver zusammen mit Wasser in ein Widerstandsgefäss bringt und bei konstanter Temperatur wiederholt umrührt, bis das

elektrische Leitvermögen konstant bleibt. Ist die Wanderungsgeschwindigkeit der Ionen dieser Salze bekannt, so kann man den Gehalt in Molen im Liter bestimmen, wenn die beobachtete, spezifische Leitfähigkeit mit 1000 multipliziert und durch die Summe der Leitfähigkeiten der Ionen dividiert wird.

Für die Beeinflussung der Löslichkeit von Salzen durch Elektrolyte gelten auf Grund des Löslichkeitsproduktes die Beziehungen, dass die Löslichkeit eines Salzes sinkt bei Gegenwart eines zweiten Elektrolyten mit gemeinschaftlichem Ion, hingegen zunimmt, wenn fremde Ionen einwirken. Wird aber das Löslichkeitsprodukt selbst durch das Hinzufügen von gleichionigem Salz vermindert, so muss eine Addition einer Ionengattung, d. h. eine Bildung komplexer Ionen stattgefunden haben.

Diese Bestimmungen werden derart ausgeführt, dass man das Salz mit der Lösung des Elektrolyten bis zur Sättigung schüttelt. Man lässt zu diesem Zwecke die Mischung in gut verschlossenen Flaschen in einem Thermostaten rotieren und bestimmt alsdann in einem gemessenen Anteil klarer Lösung den Salzgehalt entweder analytisch oder mittels des Leitungsvermögens.

Die obigen Vorgänge können mittels des von Nernst aufgestellten Löslichkeitsgesetzes rechnerisch geprüft werden.

Bezeichnet m_0 die Löslichkeit eines festen Elektrolyten in Wasser, α_0 den Dissociationsgrad (Verhältnis der molekularen Leitfähigkeit bei endlicher zu derjenigen bei unendlicher Verdünnung $\alpha = \frac{\mu}{\mu \infty}$), so ist $m_0 \ (1-\alpha_0)$ der nicht dissociierte, $m_0 \alpha_0$ der dissociierte Anteil. Die Gegenwart eines zweiten Elektrolyten bedinge nun die Löslichkeit m und den Dissociationsgrad α; zugleich sei x die Konzentration der freien Ionen des zweiten Elektrolyten. Dann ist:

$m_0(1-\alpha_0) = m(1-\alpha)$, da die Löslichkeit des nicht

dissociierten Anteiles konstant bleibt. (Siehe Seite 187.) Für die Gleichgewichtszustände gelten aber die Formeln:

$$K\,m_0\,(1-\alpha_0) = m_0\,\alpha_0{}^2.$$

$$K\,m\,(1-\alpha) = m\,\alpha\,(m\,\alpha + x),$$ welche weiterhin ergeben:

$$(m_0\,\alpha_0)^2 = m\,\alpha\,(m\,\alpha + x)$$ und

$$m = -\frac{x}{2\alpha} + \sqrt{m_0{}^2\left(\frac{\alpha_0}{\alpha}\right)^2 + \frac{x^2}{4\alpha^2}}.$$

Es kann also die Löslichkeit bei Gegenwart des Elektrolyten aus der Löslichkeit des Salzes in reinem Wasser und aus der Menge des Zusatzes berechnet werden.

Die Menge Elektrolyt, welche die Löslichkeit sehr schwer löslicher Stoffe wesentlich beeinflusst, ist sehr gering.

Die elektrische Leitfähigkeit von Salzlösungen wird durch Widerstandsbestimmungen der Elektrolyte ermittelt.

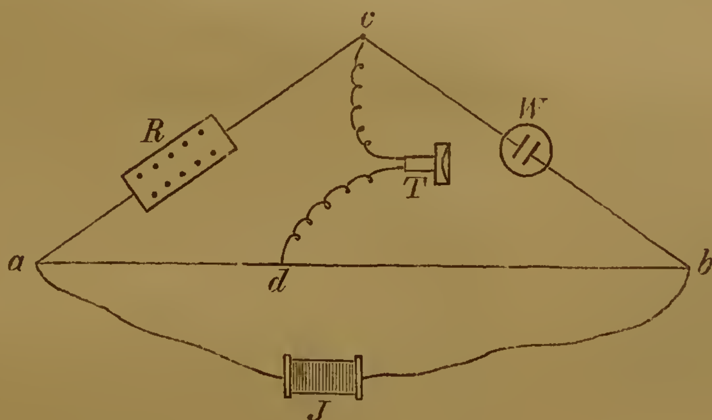


Fig. 19.

Hierbei werden die Wechselströme eines kleinen Induktoriums (J) einerseits einem Messdraht a d b, andererseits dem Rheostaten (R) und dem Flüssigkeitswiderstand (W) zugeführt. Der Schleifkontakt d, welcher mit einem Telephon T und c verbunden ist, wird so verschoben, dass durch die Brücke kein Strom geht, also das Telephon schweigt. Es verhalten sich dann die Widerstände W:R wie db:ad oder:

$$W = R\,\frac{db}{ad}.$$

Die Leitfähigkeit ist der reciproke Wert $\left(\frac{1}{W}\right)$.

$$L = \frac{ad}{R \cdot db}$$

Als Einheit der Leitfähigkeit dient diejenige eines Körpers, von dem eine Säule von 1 cm Länge und 1 qcm Querschnitt den Widerstand 1 Ohm besitzt.

Die äquivalente bezw. molekulare Leitfähigkeit ist der Quotient aus Leitfähigkeit und der Konzentration des Elektrolyten, welche in Gramm-Äquivalenten pro ccm angegeben wird.

Die Umrechnung der erhaltenen Werte auf molekulare Leitfähigkeit erfolgt nach Massgabe der Aichung des Widerstandsgefässes, welches die beiden Platinelektroden und den Elektrolyten enthält. Man bestimmt zu diesem Zwecke in dem Gefässe die Leitfähigkeit von $\frac{n}{50}$ Chlorkaliumlösung, d. h. einem Elektrolyten von bekannter Leitfähigkeit und Zusammensetzung. Bezeichnet man nun mit M die molekulare Leitfähigkeit der Aichlösung und mit V deren Verdünnung, so kann der Umrechnungsfaktor K aus der Formel:

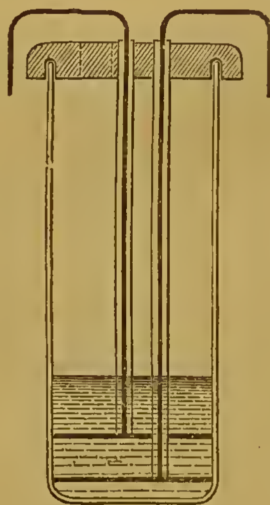


Fig. 20.

$$M = K \cdot \frac{V \cdot ad}{R \cdot db}$$ berechnet werden.

$$K = \frac{M \cdot R \cdot db}{V \cdot ad}$$

Die molekulare Leitfähigkeit jeder anderen Flüssigkeit von der Verdünnung v ist dann:

$$\mu = K \frac{v \cdot ad}{R \cdot db}.$$

Tabelle der Atomgewichte.

Sauerstoff O = 16,00.

Aluminium	Al	27,1	Kupfer	Cu	63,6
Antimon	Sb	120	Magnesium	Mg	24,36
Arsen	As	75	Mangan	Mn	55,0
Baryum	Ba	137,4	Molybdän	Mo	96,0
Blei	Pb	206,9	Natrium	Na	23,05
Bor	B	11	Nickel	Ni	58,7
Brom	Br	79,96	Phosphor	P	31,0
Cadmium	Cd	112	Quecksilber	Hg	200,3
Calcium	Ca	40	Schwefel	S	32,06
Chlor	Cl	35,45	Silber	Ag	107,93
Chrom	Cr	52,1	Silicium	Si	28,4
Eisen	Fe	56,0	Stickstoff	N	14,04
Fluor	F	19	Strontium	Sr	87,6
Jod	J	126,85	Wasserstoff	H	1,008
Kalium	K	39,15	Wismut	Bi	208,5
Kobalt	Co	59	Zink	Zn	65,4
Kohlenstoff	C	12,00	Zinn	Sn	118,5

Tabelle der Umrechnungsfaktoren.

Name des Elements.			Umrechnungs-faktor.
Aluminium	Al_2O_3	$2Al$	0,53033
		$Al_2(SO_4)_3$	3,35010
	$2AlPO_4$	Al_2O_3	0,41851
Antimon	$2SbO_2$	$2Sb$	0,78947
		Sb_2O_3	0,94737
	Sb_2S_3	$2Sb$	0,71390
		Sb_2O_3	0,85668
Arsen	As_2S_3	$2As$	0,60931
		As_2O_3	0,80429
	$Mg_2As_2O_7$	$2As$	0,48275
		As_2O_3	0,63723
Baryum	$BaSO_4$	Ba	0,58854
		BaO	0,65707
		S	0,13732
		SO_4	0,41147
	$BaCrO_4$	BaO	0,60513
Blei	PbS	Pb	0,86583
		PbO	0,93279
	$PbSO_4$	Pb	0,68293
		PbO	0,73574
	$PbCrO_4$	Pb	0,64056
		PbO	0,69009
Brom	AgBr	Br	0,42557
Calcium	$CaCO_3$	CaO	0,56000
	$CaSO_4$	CaO	0,41163
	CaO	Ca	0,71428
Chlor	AgCl	Cl	0,24724

Name des Elements.			Umrechnungs-faktor.
Chrom	Cr_2O_3	$2Cr$	0,68462
		$2CrO_3$	1,31537
		$K_2Cr_2O_7$	1,93495
Eisen	Fe_2O_3	$2Fe$	0,70000
	$2Fe(PO_4)$	Fe_2O_3	0,52980
Fluor	CaF_2	$2F$	0,48718
Jod	AgJ	J	0,54029
Kalium	K_2PtCl_6	K_2O	0,19411
		$2KCl$	0,30712
Kupfer	CuO	Cu	0,79899
	Cu_2S	$2Cu$	0,79869
		$2CuO$	0,99962
Magnesium	$Mg_2P_2O_7$	$2Mg$	0,21875
		$2MgO$	0,36243
		P_2O_5	0,63757
Mangan	Mn_3O_4	$3Mn$	0,72052
		$3MnO$	0,93013
	$Mn_2P_2O_7$	$2Mn$	0,38732
		$2MnO$	0,50000
Natrium	$2NaCl$	Na_2O	0,53077
	Na_2SO_4	Na_2O	0,43683
Quecksilber	Hg_2Cl_2	$2Hg$	0,84963
	HgS	Hg	0,86202
Silber	$AgCl$	Ag	0,75275
Stickstoff	NH_3	N	0,82259
Strontium	$SrSO_4$	SrO	0,56408
Wismut	$2BiOCl$	Bi_2O_3	0,89440
Zink	ZnO	Zn	0,80344
	ZnS	Zn	0,67104
		ZnO	0,83521

Spezifisches Gewicht wässeriger Rohrzuckerlösungen.

Gewichts-prozente Rohrzucker	Spezifisches Gewicht bei 17,5°	*n (D)* bei 17,5°	Gewichts-prozente Rohrzucker	Spezifisches Gewicht bei 17,5°	*n (D)* bei 17,5°
1	1,0040	1,3355	26	1,1106	1,3703
2	1,0080	1,3368	27	1,1153	1,3719
3	1,0120	1,3381	28	1,1200	1,3734
4	1,0160	1,3394	29	1,1247	1,3750
5	1,0200	1,3407	30	1,1295	1,3765
6	1,0240	1,3420	31	1,1343	1,3781
7	1,0281	1,3433	32	1,1391	1,3797
8	1,0322	1,3447	33	1,1440	1,3812
9	1,0363	1,3460	34	1,1490	1,3829
10	1,0404	1,3474	35	1,1540	1,3845
11	1,0446	1,3487	36	1,1590	1,3862
12	1,0488	1,3501	37	1,1641	1,3878
13	1,0530	1,3515	38	1,1692	1,3895
14	1,0572	1,3529	39	1,1743	1,3912
15	1,0614	1,3542	40	1,1794	1,3928
16	1,0657	1,3557	41	1,1846	1,3946
17	1,0700	1,3571	42	1,1898	1,3963
18	1,0744	1,3585	43	1,1951	1,3980
19	1,0788	1,3599	44	1,2004	1,3997
20	1,0832	1,3614	45	1,2057	1,4015
21	1,0877	1,3628	46	1,2111	1,4032
22	1,0922	1,3643	47	1,2165	1,4050
23	1,0967	1,3658	48	1,2219	1,4068
24	1,1013	1,3673	49	1,2274	1,4086
25	1,1059	1,3688	50	1,2329	1,4105

Tabelle zur Berechnung des Invertzuckergehaltes bei Anwendung von 10 gr Substanz (Rohrzucker).

Cu Milli-gramm.	Invert-zucker %	Cu Milli-gramm.	Invert-zucker %	Cu Milli-gramm.	Invert-zucker %
50	0,05	140	0,51	230	1,02
55	0,07	145	0,53	235	1,05
60	0,09	150	0,56	240	1,07
65	0,11	155	0,59	245	1,10
70	0,14	160	0,62	250	1,13
75	0,16	165	0,65	255	1,16
80	0,19	170	0,68	260	1,19
85	0,21	175	0,71	265	1,21
90	0,24	180	0,74	270	1,24
95	0,27	185	0,76	275	1,27
100	0,30	190	0,79	280	1,30
105	0,32	195	0,82	285	1,33
110	0,35	200	0,85	290	1,36
115	0,38	205	0,88	295	1,38
120	0,40	210	0,90	300	1,41
125	0,43	215	0,93	305	1,44
130	0,45	220	0,96	310	1,47
135	0,48	225	0,99	315	1,50

Tabelle zur Berechnung der Rohrzuckermengen in bezug auf die gewichtsanalytische Kupfermethode.

Rohrzucker mg.	Kupfer mg.	Rohrzucker mg.	Kupfer mg.	Rohrzucker mg.	Kupfer mg.
40	79	85	168,6	130	257,9
45	89,2	90	178,2	135	261,9
50	99,3	95	187,8	140	270,9
55	109,4	100	197,3	145	279,9
60	119,5	105	206,7	150	288,8
65	129,4	110	216,1	155	297,5
70	139,3	115	225,3	160	306,1
75	149,1	120	234,6	165	314,7
80	158,9	125	243,9	170	323,3





Nachtrag.

Laboratoriumsspektrallampe.

Für die täglichen, analytischen Übungen der Praktikanten im Laboratorium hat sich die Spektrallampe, welche E. Beckmann in der Zeitschrift für physikalische Chemie, Band XL. 4 in nachstehend angegebener Weise beschreibt, bereits als geeignetes Hilfsmittel bewährt. Dieselbe bietet dem Praktikanten die Möglichkeit, durch Flammenfärbung und spektroskopischen Befund leicht

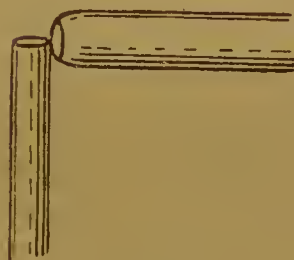


Fig. 21.
Winkelzerstäuber.

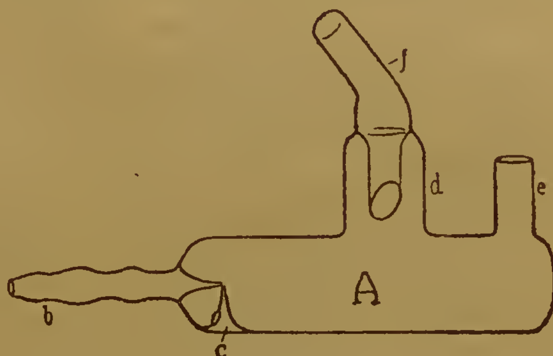


Fig. 22.
Sprühvorrichtung mit Winkelzerstäuber.
$^1/_2$ der wirklichen Grösse.

Hilfsprüfungen vorzunehmen. Die Zerstäubungsvorrichtung und der zugehörige Brenner sind in folgender Weise angeordnet:

Einrichtung des Zerstäubers. Die Versuche haben zu der einfachen Vorrichtung aus Glas geführt, welche in Fig. 22 abgebildet ist. Ein Winkelzerstäuber ist in das

cylindrische Gefäss *A* eingeschlossen, die Luftzuführungsröhre *b* verjüngt sich zum horizontalen Luftrohr, während das vertikale Flüssigkeitsrohr *c* mit dem Boden des Gefässes verschmolzen und durch eine seitliche Öffnung für die Flüssigkeit zugänglich ist. Der Sprühnebel kann sich in dem cylindrischen Teil des Rohres *A* frei ausbreiten und gelangt erst nach Absetzen der gröbsten Flüssigkeitspartikeln zu den seitlichen Tuben *d* und *e*. Bei Verschluss von *e* (mit Gummischlauch und Quetschhahn, Fig. 23) nimmt er den Weg durch den Tropfenfänger *f* und weiterhin zum Brenner.

Stärkeres Anblasen des Zerstäubers wird mehr als hinreichen, den Brenner zu entleuchten, und die Flamme in ein mehr oder weniger kräftiges Gebläse verwandeln. Man kann aber die Menge der zum Brenner gelangenden Luft leicht reduzieren durch teilweises Öffnen des Tubus *e* vermittels Quetschhahnes. Die Dimensionen der Vorrichtung sind so gewählt, wie es für die Handhabung am bequemsten ist; die sämtlichen Tuben sind der Weite des gewöhnlichen Gasschlauches angepasst. Eine Verkleinerung der Dimensionen, die möglich wäre, hat sich als nicht bequem erwiesen. Man sieht ohne weiteres, dass bei geringer Senkung des Gefässes *A* an der Seite von *b* bereits einige Tropfen Flüssigkeit genügen, um die Zerstäubung einzuleiten, und da wenig Salzlösung durch *f* wirklich abgeführt wird, weil das meiste zurückfliesst, ist der Verbrauch ein minimaler. Die Konzentration und Zusammensetzung der Lösung sind an keine besonderen Normen gebunden. Das Einfüllen der Flüssigkeit geschieht durch den Tubus *e*, eventuell vermittels Pipette, die Entfernung ebenfalls in gleicher Weise leicht nach entsprechender Neigung des Gefässes *A*. Einfaches Ausspülen mit Wasser bereitet den Apparat für einen neuen Versuch vor.

Brenner. Als Brenner wird ein solcher aus Metall verwendet. Dies mag überraschen, weil man glauben könnte,

dass der Salzstaub sehr bald zu einer nicht bequem zu beseitigenden Verunreinigung des Brenners führen müsse. In der That haben frühere Beobachter aus diesem Grunde Brennerröhren aus Glas verwendet.

Der Versuch hat aber gezeigt, dass eine durch Salzstaub gefärbte Flamme alsbald wieder nichtleuchtend brennt, wenn der Zerstäuber ausser Thätigkeit gesetzt wird. Ohne Reinigung des Brenners können nacheinander die verschiedensten Zerstäubungen und Flammenfärbungen vorgenommen werden.

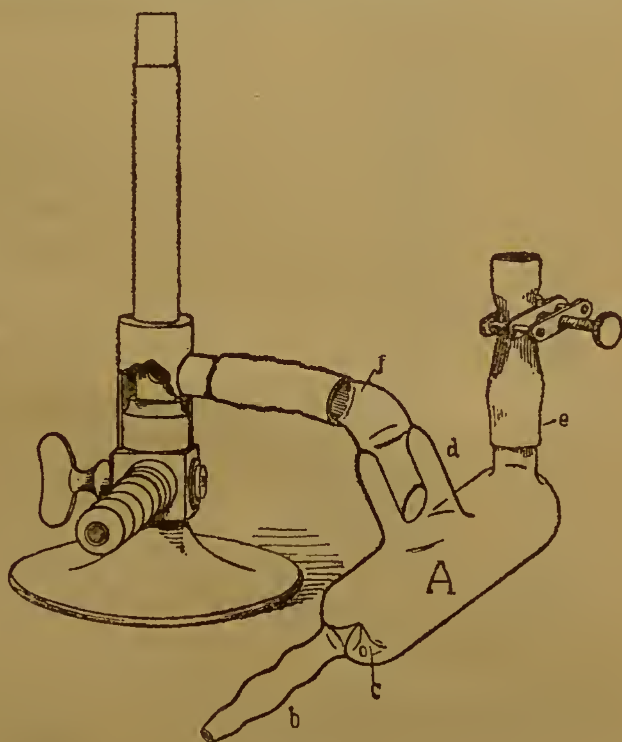


Fig. 23.
Laboratoriumsspektrallampe mit Sprühvorrichtung.
1/3 der wirklichen Grösse.

Wie die Figg. 23 und 24 zeigen, hat der benutzte Bunsenbrenner seitliche Luftzufuhr im unteren Teil des Brennerrohres und eine Zündflamme. Gewöhnlich wird beim Bunsenbrenner zur Speisung der Zündflamme Gas vor dem Passieren des Hahnes entnommen, was zur Folge hat, dass dieselbe auch nach dem Öffnen des Gashahnes, weil das ihr entströmende Gas mit Luft nicht gemischt ist, leuchtend weiter brennt. Dadurch wird natürlich die Beobachtung des Spektrums der Flamme ungünstig beeinflusst. Aus diesem Grunde ist das Röhrchen der Zündflamme bis auf eine Einfeilung (*y*, Fig. 24) des Gashahnes geführt. In dem Augenblick, in welchem derselbe voll geöffnet wird, verlischt die Zündflamme, bei der geringsten Rückwärtsdrehung entzündet sie sich wieder. Der

aus Messing gefertigte Sprühmantel *m*, Fig. 24, welcher für die Zuführung des Flüssigkeitsstaubes zu den unteren Öffnungen des Brenners über diesen gemäss der Zeichnung geschoben wird, braucht nur locker aufgepasst zu sein.

Verwendung für verschiedene Flammen. Fig. 23 zeigt den Apparat in seiner gewöhnlichen Zusammenstellung, wie er benutzt wird bei Zerstäubung mit Luft unter Anwendung von Leuchtgas als Brennmaterial. Statt der Luft kann natürlich auch jedes andere Gas (Stickstoff, Sauerstoff) verwendet werden. Ist das Zerstäubungsgas selbst brennbar, wie z. B. Wasserstoff, so kann man von einem besonderen Brenngas absehen und das zur Zerstäubung verwendete Gas ohne weiteres aus dem Brenner herausbrennen lassen[1]). Bei gewöhnlicher Zerstäubung mit Luft oder Sauerstoff statt des Leuchtgases Wasserstoff zu verwenden, um höhere Flammentemperaturen zu erzeugen, ist nur unter gewissen Vorsichtsmassregeln statthaft, da entstehende Knallgasgemische natürlich sofort zu einem Zurückschlagen der Flamme führen müssen. Sehr leicht und sicher werden stets Flammen von hoher Temperatur, Knallgasflammen, in der früher angegebenen Weise gefärbt, dass der Flüssigkeitsstaub mit Luft oder Sauerstoff in die Umgebung der Wasserstoffflamme geleitet wird.

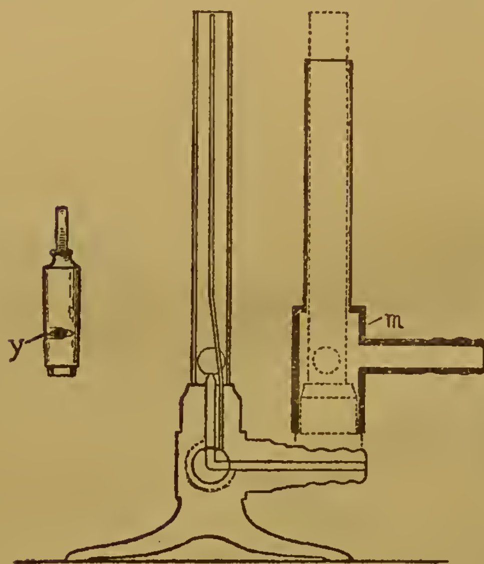


Fig. 24.
Brenner mit Zündflamme und Sprühmantel.
⅓ der wirklichen Grösse.

[1]) Im Falle der Sprühmantel zu locker aufsitzt, kann es infolge des Nachsaugens von Luft zum Zurückschlagen der Flamme kommen. In diesem Falle ist durch Dichten mit feuchtem Asbestpapier leicht Abhilfe zu schaffen.

Eine kleine derartige Flamme wird ohne weiteres erhalten, indem man Wasserstoff aus der Zündflamme brennen lässt und durch Zerstäubung in gewöhnlicher Weise mit Luft oder Sauerstoff Flüssigkeitsstaub von aussen zuführt.

Da die Zündflamme nur sehr wenig Gas verbraucht, lässt sich bereits mit Hilfe eines kleinen Kippschen Apparats die genügende Menge Wasserstoff beschaffen. Kaliumverbindungen geben in der so erzeugten Knallgasflamme ihre blauviolette Kaliumlinie sehr intensiv.

Um eine grössere Flamme zu erhalten, braucht man nur den Sprühmantel *m* vom Brenner abzuheben, umgekehrt auf denselben wieder aufzusetzen, wie in Fig. 25, Wasserstoff aus der vollen Brenneröffnung brennen zu lassen und in der gewöhnlichen Weise mit Luft, bezw. Sauerstoff zu zerstäuben.

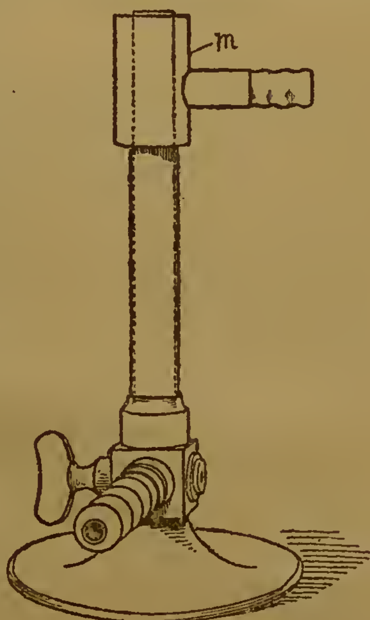


Fig. 25.
Anordnung für die Wasserstoff- und Knallgasflamme.
1/3 der wirklichen Grösse.

Falls sich bei den hohen Temperaturen eine Verflüchtigung des Brennermaterials störend bemerkbar macht, kann man durch Bedecken des Brennerrandes mit dünnem Platinblech oder durch Aufsetzen einer Platin-Lötrohrspitze auf die Zündöffnung reine Flammenfärbungen erhalten.

Druckgase. Die zur Zerstäubung vermittels Sprühvorrichtungen dienende Druckluft kann den im Handel befindlichen Bomben entnommen werden. Zur Herstellung eines gleichmässigen Luftstroms ist auch jedes Wasserstrahlgebläse geeignet. Weniger konstante Flammen werden durch Handgebläse erhalten.



REGISTER.

Abkürzungen: A = Analyse; B = Bestimmung; D = Darstellung; G = Gewinnung; qu = quantativ; g = gewichtsanalytische Bestimmung; m = massanalytische Bestimmung; Z = Zusammensetzung.





Druck von W. Drugulin in Leipzig.

Böttger, Wilhelm, **Grundriss der qualitativen Analyse vom Standpunkte der Lehre von den Ionen.** Mit 10 Figuren, 3 Tabellen und einer Spektraltafel. gr. 8. 1902. In Leinen gebunden. M. 7.—.

Bredig, Georg, **Anorganische Fermente.** Darstellung kolloidaler Metalle auf elektrischem Wege und Untersuchung ihrer katalytischen Eigenschaften. Kontaktchemische Studie. Mit 6 Figuren im Text. gr. 8. 1901. M. 3.—.

Cohen, Ernst, **Jacobus Henricus van 't Hoff.** Mit einem Porträt von J. H. van 't Hoff in Heliogravüre und einer Bibliographie. gr. 8. 1899. M. 1.60.

Cohen, Ernst, **Vorträge für Ärzte über Physikalische Chemie.** Mit 49 Figuren im Text. gr. 8. 1901. M. 8.—; in Leinen geb. M. 9.—.

Cohen, Ernst, **Studien zur chemischen Dynamik** nach J. H. van 't Hoff's Études de dynamique chimique. Mit einem Vorwort von J. H. van 't Hoff und 49 Figuren im Text. gr. 8. 1896. M. 6.—.

Dannemann, Friedrich, **Grundriss einer Geschichte der Naturwissenschaften,** zugleich eine Einführung in das Studium der naturwissenschaftlichen Litteratur. 2 Bände.

I. Band: Erläuterte Abschnitte aus den Werken hervorragender Naturforscher aller Völker und Zeiten. Zweite vermehrte Auflage. Mit 44 Abbildungen zum grössten Teil in Wiedergabe nach den Originalwerken und einer Spektraltafel. gr. 8. 1902. M. 8.—; in Leinen geb. M. 9.—.

II. Band: Die Entwicklung der Naturwissenschaften. Mit 76 Abbildungen zum grössten Teil in Wiedergabe nach den Originalwerken und einer Spektraltafel. gr. 8. 1898. M. 9.—; in Leinen geb. M. 10.50.

Deventer, Ch. M. van, **Physikalische Chemie für Anfänger.** Mit einem Vorwort von J. H. van 't Hoff. Zweite Auflage, besorgt von Ernst Cohen. kl. 8. 1901. In Leinen geb. M. 4.—.

Doelter, C., **Allgemeine chemische Mineralogie.** Mit 14 Figuren im Text. gr. 8. 1890. M. 7.—; in Leinen geb. M. 7.75.

Gerland, E., und **F. Traumüller,** **Geschichte der physikalischen Experimentierkunst.** Mit 425 Abbildungen zum grössten Teil in Wiedergabe nach den Originalwerken. gr. 8. 1899. Geh. M. 14.—; in Halbfranz geb. M. 17.—.